

ALCIONE ROBERTO JURELO

ESTUDO DE PROPRIEDADES  
MECÂNICAS EM CERÂMICAS  
SUPERCONDUTORAS COM BASE EM  
Bi-Sr-Ca-Cu-O DOPADAS COM CHUMBO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná, como requisito à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

CURITIBA  
1993



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA


ATA DA DEFESA DE TESE DE MESTRADO DO SR. ALCIONE ROBERTO JURELO

TÍTULO DA TESE: "Estudo de Propriedades Mecânicas em Cerâmicas Supercondutoras com Base em Bi-Sr-Ca-Cu-O Dopa das com Chumbo"

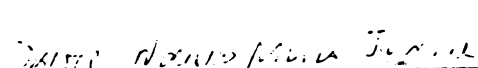
Em sessão pública de defesa de tese, iniciada às quinze horas, nesta data, após um seminário sobre o assunto da tese e arguição pela banca, esta decidiu atribuir Conceito A.

Curitiba, 17 de maio de 1993.

Banca examinadora:

  
Prof. VICENTE ROBERTO DUMKE  
( Presidente/Orientador  
Prof. Aposentado - UFPR

  
Prof. JOÃO ALZIRO H. JORNADA  
UFRGS

  
Prof. DANTE HOMERO MOSCA JUNIOR  
UFPR

À MINHA MÃE,  
PELO ESTÍMULO DE SEMPRE.

## AGRADECIMENTOS

- ao Prof. Vicente Roberto Dumke, pela orientação, paciência e extrema dedicação;
- ao Prof. Mamidala Nagabhooshanam, pelo auxílio e sugestões no preparo das amostras;
- aos Prof. Paulo Cesar de Camargo e Dante Homero Mosca, pelas discussões proveitosas sobre as propriedades magnéticas dos materiais;
- ao Prof. Ivo Alexandre Hümmelgen, pelo auxílio e sugestões no preparo desta dissertação;
- ao Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, através do Prof. Wilson Aires Ortiz, Adilson Jesus Aparecido de Oliveira e Fernando Manuel Araújo Moreira, os quais gentilmente cederam o susceptômetro para as medidas da susceptibilidade magnética;
- ao Departamento de Engenharia dos Materiais ( DEMA ), da Universidade Federal de São Carlos, pelo uso do porosímetro de mercúrio;
- ao Instituto de Física e Química da USP de São Carlos, através do Prof. Michel A. Aegerter, pelo uso da microscopia eletrônica;
- ao grupo de RX da UFPR, através do Prof. Irineu Mazarro pelo uso do aparelho de RX para obtenção dos difratogramas;
- ao Prof. Paulo Cesar Okimoto, do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPR, pelo uso do equipamento de prensagem;
- a minha família, pelo estímulo e paciência nas horas difíceis;
- a Izabel Christina Ghermacovski, pela revisão do texto;
- aos amigos do Laboratório de Propriedades Mecânicas, em especial a Francisco Carlos Serbena, pelo companheirismo, e ao técnico José Rogério Milani, pela grande prestatividade;
- aos amigos da Pós-Graduação, em especial a Arandi Ginane Bezerra Junior, pela amizade e carinho;
- ao CNPQ, pelo fornecimento da bolsa.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vi
RESUMO	x
ABSTRACT	xii
1 INTRODUÇÃO	1
2 SINTERIZAÇÃO, SUPERCONDUTIVIDADE E PROPRIEDADES MECÂNICAS	8
2.1 Sinterização	8
2.1.1 Processo de Sinterização	8
2.1.2 Difusão	9
2.1.3 Transporte de Massa Devido às Tensões	12
2.1.4 Crescimento dos Grãos	14
2.2 Supercondutividade	15
2.2.1 Resistência Zero	15
2.2.2 Efeito Meissner	17
2.3 Propriedades Mecânicas em Materiais Cerâmicos	19
2.3.1 Cerâmicas	19
2.3.2 Deformação Elástica e Plástica em Materiais Cerâmicos	19
2.3.3 Microplasticidade de Cristais	20
2.3.4 Deformação Plástica de Policristais	22
2.3.5 Resistência Mecânica	25
2.3.6 Uso do Teste da Dureza no Estudo da Deformação Plástica	27
2.3.7 Microdureza Teórica	28
2.3.8 Microdureza Vickers	31

3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	32
3.1	Preparação e Sinterização das Amostras	32
3.2	Susceptibilidade Magnética	33
3.3	Polimento Mecânico	34
3.4	Microdureza Vickers	35
3.5	Porosidade	36
3.6	Ataque Químico e Choque Térmico	36
4	RESULTADOS	38
4.1	Susceptibilidade Magnética	38
4.2	Microscopia Ótica e Eletrônica	39
4.3	Microdureza Vickers	45
4.4	Porosidade	52
4.5	Ataque Químico e Choque Térmico	54
4.6	Análise Qualitativa	56
4.6.1	Região Cinza Clara	57
4.6.2	Região Preta e Cinza Escura	57
4.6.3	Regiões da Amostra Com Concentração de Chumbo $x = 0,4$ - Metalizada	59
4.6.4	Películas	59
5	DISCUSSÃO	67
5.1	Susceptibilidade Magnética	67
5.2	Fases Presentes	70
5.3	Microdureza Vickers	72
5.4	Porosidade	75
5.5	Ataque Químico e Choque Térmico	77
6	CONCLUSÃO	78
7	CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS DESTE TRABALHO	81
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
	BIBLIOGRAFIA	85

## LISTA DE FIGURAS

1.1	Estrutura do composto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ ( 2212 ), conforme referência [36].	02
1.2	Estrutura do composto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ( 2223 ), conforme referência [36].	04
1.3	Relação entre $T_c$ e a concentração de chumbo ( x ) no sistema $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , conforme referência [13].	05
1.4	Microdureza Vickers em função da carga aplicada em amostras de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2$ , para cristais simples e policristalinos, conforme referência [15].	06
1.5	Microdureza Vickers em função da concentração de chumbo de acordo com a fórmula $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ , na temperatura ambiente ( RT ) e de nitrogênio líquido ( LNT ), conforme referência [15].	07
2.1	Diagrama das mudanças durante a sinterização de estado sólido devido ao rearranjo de grãos e a eliminação completa dos poros, conforme referência [28].	10
2.2	Mecanismos de salto atômico durante a difusão dentro do cristal: a) mecanismo de vacância, b) mecanismo intersticial, c) mecanismo circular e d) mecanismo de troca direta, conforme referência [28].	11
2.3	Tensão normal máxima atuando dentro de um elemento de área no pescoço onde $\sigma_z$ é a tensão máxima compressiva e $\sigma_\rho$ é a tensão tensil radial, conforme referência [28].	13

2.4	Direção da difusão de vacâncias e átomos dentro da área de contato dos três grãos, durante a sinterização e processo de aproximação dos centros dos grãos, conforme referência [28].	14
2.5	Direção do transporte de massa via condensação-evaporação dentro de um sistema de dois grãos esféricos em contato, conforme referência [28].	15
2.6	Resistividade $\rho$ versus temperatura $T$ para um supercondutor.	16
2.7	Efeito de impurezas sobre transições supercondutoras.	17
2.8	O efeito Meissner.	18
2.9	Mudanças dentro do cristal perto de uma discordância em cunha durante o deslocamento unitário da linha de discordância sob uma tensão cizalhante.	21
2.10	Formação de um degrau unitário após a translação de uma discordância mista através do cristal	22
2.11	Propagação de uma discordância em cunha de um grão para um grão adjacente.	23
2.12	Módulo de Young relativo em função da porosidade, conforme referência [28].	25
2.13	Dependência da dureza com a carga aplicada, conforme referência [32].	28
2.14	Modelo Teórico, conforme referência [32].	29
3.1	Sonda de indutância mútua.	34
4.1	Temperatura de exclusão de fluxo em função da concentração de chumbo.	39



4.2	Susceptibilidade Magnética em função da temperatura para as amostras com concentração de chumbo : a) $x = 0,0$ , b) $x = 0,1$ , c) $x = 0,2$ , d) $x = 0,3$ , e) $x = 0,4$ , f) $x = 0,5$ , g) $x = 0,6$ e h) $x = 1,0$ . Os gráficos não se encontram na mesma escala.	40
4.3	Amostras com concentrações de chumbo igual a : a) $x = 0,0$ , b) $x = 0,4$ e c) $x = 1,0$ ; observadas com o uso da microscopia ótica.	42
4.4	Regiões birrefringentes coloridas na amostra com concentração de chumbo $x = 0,2$ , observadas com o uso da microscopia ótica, com filtros polarizadores.	43
4.5	Amostras com concentrações de chumbo igual a: a) $x = 0,0$ , $x = 0,4$ e c) $x = 1,0$ ; observadas com o uso da microscopia eletrônica, no modo retroespalhamento.	44
4.6	Regiões de cor preta e cinza escura observadas na amostra com concentração de chumbo $x = 0,2$ , com o uso da microscopia eletrônica.	45
4.7	Cristais da região preta da amostra com concentração de chumbo $x = 0,4$ , metalizada, observada através da microscopia eletrônica.	46
4.8	Cristais referentes à região cinza clara, observadas através da microscopia eletrônica, metalizada com carbono, para as amostras fraturadas com concentrações de chumbo igual a: a) $x = 0,0$ , b) $x = 0,1$ e c) $x = 0,2$ .	47

4.17	Regiões atacadas quimicamente nas amostras com concentração de chumbo: a) $x = 0,0$ , b) $x = 0,4$ e c) $x = 1,0$	55
4.18	Região com propriedades birrefringentes após realizado o choque térmico.	56
4.19	Espectros e análises qualitativa das regiões: a) rugosa e b) lisa na amostra com concentração de chumbo $x = 0,0$ .	58
4.20	Espectro e análise qualitativa da região preta na amostra com concentração de chumbo $x = 0,2$ .	60
4.21	Espectro e análise qualitativa da região cinza escura na amostra com concentração de chumbo $x = 0,2$ .	61
4.22	Espectro e análise qualitativa da região preta na amostra com concentração de chumbo $x = 0,4$ .	62
4.23	Espectro e análise qualitativa de um dos cristais da região preta na amostra com concentração de chumbo $x = 0,4$ metalizada.	63
4.24	Espectro e análise qualitativa da região cinza clara de um dos cristais da amostra com concentração de chumbo $x = 0,4$ .	64
4.25	Espectro e análise qualitativa em uma das placas da região cinza clara da amostra com concentração de chumbo $x = 0,1$ .	66

## RESUMO

Estudos realizados em cerâmicas supercondutoras com base em Bi-Sr-Ca-Cu-O, dopadas com chumbo, de acordo com a fórmula estequiométrica  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , mostraram que a introdução do chumbo altera as propriedades mecânicas do material, em particular a plasticidade. Usando um microdurômetro Vickers, observou-se que a amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$  possui a maior microdureza Vickers. Percebeu-se, ainda, com a utilização de um porosímetro de mercúrio, que nesta concentração houve uma redução drástica do volume de cada poro, mostrando que o chumbo melhorou o processo de sinterização, já que essa amostra ( $x = 0,4$ ) possui o menor intervalo em que 80 % dos poros se encontram ( $0,19$  a  $0,79 \mu\text{m}$ ).

Através da microscopia ótica e eletrônica, na observação das fases, pôde-se perceber a presença de duas fases principais: fase com propriedades isolantes e outra com propriedades supercondutoras. Uma fase menor, com propriedades birrefringentes, foi também observada tendo a sua maior concentração na amostra  $x = 0,2$ . O aumento da microdureza, atingindo o seu máximo na amostra com concentração  $x = 0,4$ , deve-se à redução do volume da fase com propriedades isolantes (com uma dureza menor, conforme observado do polimento), pois esta atinge o seu mínimo na amostra com a mesma concentração. Também, através da microscopia eletrônica, percebeu-se que a maior microdureza na amostra com concentração  $x = 0,4$  não foi influenciada pela variação do diâmetro ou da forma dos cristais, já que todos possuem a forma de placas lamelares.

Da literatura científica, sabe-se que a amostra com concentração  $x = 0,4$  possui a menor resistividade, para uma certa temperatura, em relação às demais amostras. Deste trabalho, percebeu-se que isto deve-se ao processo de sinterização (redução drástica do volume de cada poro), aumentando, portanto, a adesão entre os grãos e da diminuição da fase com propriedades isolantes fazendo com que a resistência intergranular da amostra diminua.

Foram realizados também ataque químico, com ácido acético e água, na verificação da diferença de solubilidade das fases presentes. Observou-se que a fase com propriedades birrefringentes eram muito mais solúveis do que as

demais. Foi observado também sobre as superfícies das amostras o aparecimento de uma película, produto da reação do ácido com a amostra. O diâmetro destas diminuiu até que na concentração de chumbo  $x = 1,0$  não houvesse mais reação. Novos estudos estão sendo realizados com o objetivo de verificar a natureza destas.

## ABSTRACT

Investigations performed in superconducting ceramics based on Bi-Sr-Ca-Cu-O, doped with lead, according to the stoichiometric formulae  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , demonstrated the insertion of lead alters the mechanical properties of the material, particularly the plasticity. When employing an Hardness Testing, it was observed that the sample with a lead concentration of  $x = 0.4$  holds the highest Vickers microhardness. It was also noticed, when using a mercury porosimeter, that on this concentration there was a drastic reduction of the volume of each pore, evincing the lead enhanced the sinterization process, considering that the sample with a lead concentration of  $x = 0.4$  holds the minimum interval in which 80 % of the pores meet (  $0.19$  a  $0.79 \mu\text{m}$  ).

Through optical and electronic microscopy, one can notice the presence of two main phases: a phase presenting isolating properties and another with superconducting ones. A minor phase, with birefringent properties, was also observed showing its highest concentration in the sample  $x = 0.2$ . The increase in microhardness, reaching its top in sample  $x = 0.4$ , is due to the volume reduction of the phase with isolating properties ( with a lower hardness, as it was observed in the polishing ), for it reaches its minimum in the sample presenting the same concentration. Also, through electronical microscopy, it was noted the highest microhardness in the sample  $x = 0.4$  was not influenced by the diameter variance or by the crystal shape, since they all present the shape of lamelars plates.

From the scientific literature its known that the sample with concentration  $x = 0.4$  holds the least resistivity to a certain temperature in relation to the other samples. From this task, it is remarkable to perceive this is due to the process of sinterization ( drastical reduction of the volume of each pore ), increasing, therefore, the adhesion among the grains and, also, to the diminution of the phase with isolating properties causing the reduction of the intergranular resistance of this sample.

Chemical etching, based on acetic acid and water, have been performed in order to verify the solubility of the present phases. It was observed that

the phase showing birefringent properties were much more soluble than the others. It was also observed the features of sheet, product of the reaction between the acid and the sample, on the surfaces of the samples. The diameter of these decreased until the moment when in lead concentration  $x = 0.1$  there was no more reaction. New investigations are now in progress to verify the nature of these sheet.

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

A descoberta da supercondutividade em altas temperaturas, da ordem de 30 K, em sistemas com base em La-Ba-Cu-O [1] e La-Sr-Cu-O [2], foi logo seguida pela descoberta da supercondutividade em temperaturas da ordem de 90 K, em sistemas com base em Y-Ba-Cu-O [3]. Subseqüentemente, foram descobertos óxidos supercondutores por Maeda et al. [4], em janeiro de 1988, e Chu et al. [5], em março de 1988, com base em Bi-Al-Sr-Ca-Cu-O e Bi-Sr-Ca-Cu-O. Destes óxidos, observaram que através de medidas de temperatura algumas das amostras obtiveram uma temperatura crítica ( $T_c$ ) de 110 K. Para identificar as fases, foram sinterizados diversos sistemas [6,7,8] com base em Bi-Sr-Ca-Cu-O, dos quais foram observadas duas fases principais presentes: uma de baixa- $T_c$ , em torno de 85 K, e outra de alta- $T_c$ , em torno de 110 K. Estudando cristais simples de  $\text{Bi}_{2,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,8}\text{Cu}_2\text{O}_y$ , através de difração de raio X, resistividade elétrica, susceptibilidade magnética e absorção de microondas, foi observado que a estrutura tem planos de  $[\text{CuO}_2]_\infty$  separados por átomos de cálcio, camadas duplas de óxido de bismuto e uma incomensurável super-rede ao longo do eixo b com um período de 4,76 Å, baseada em uma subcélula ortorrômbica com parâmetros de rede  $a = b = 5,41$  Å, e  $c = 30,9$  Å [8]. A estrutura ilustrada tem uma fórmula ideal dada por  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ , indexada como 2212, referente aos índices da fórmula sem o oxigênio, conforme figura 1.1 da referência [37].

Segundo o grupo da Bell [9], a fase de alta- $T_c$  cresce a partir da fase de

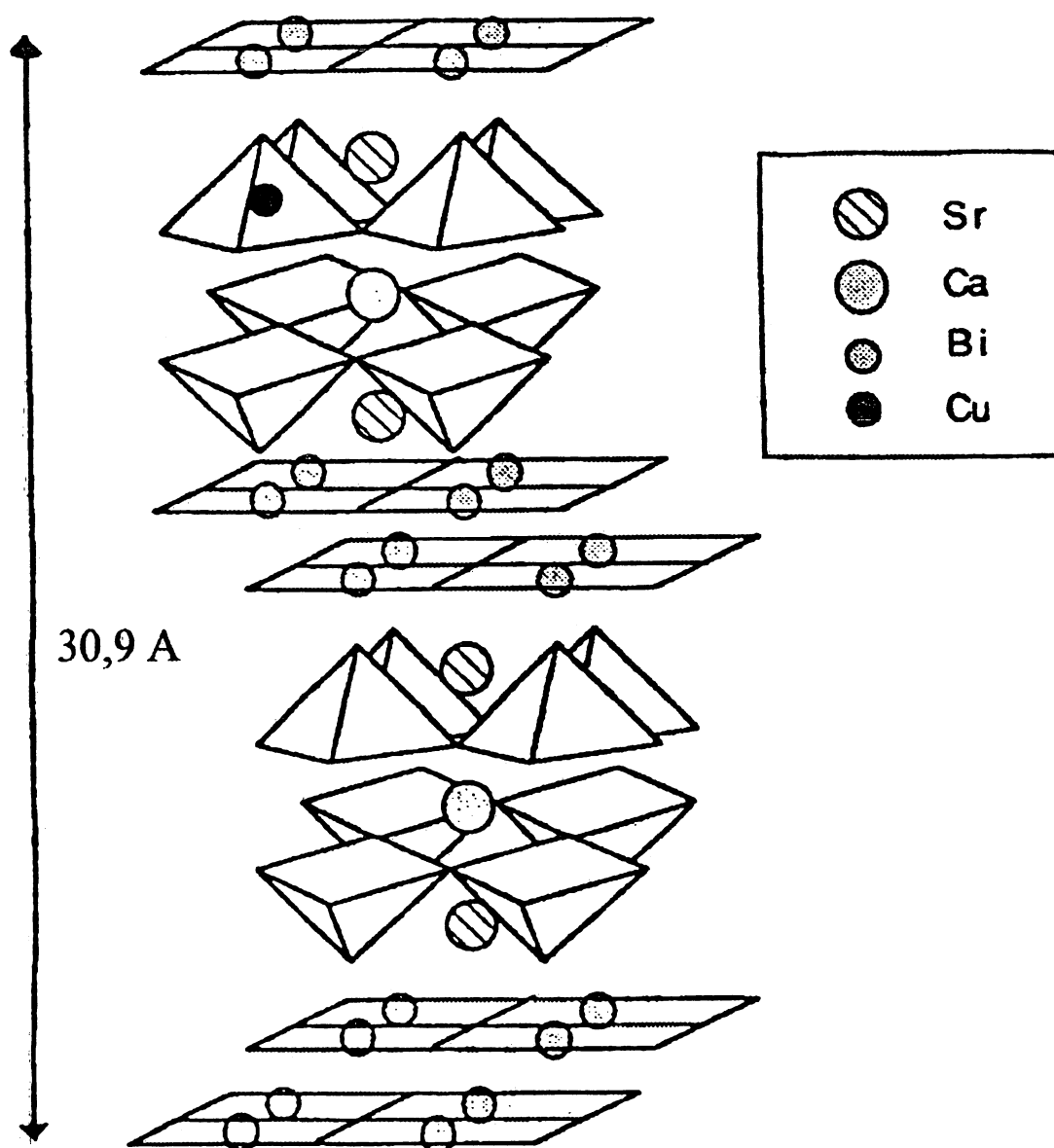


Figura 1.1: Estrutura do composto  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$  ( 2212 ), conforme referência [36].



baixa- $T_c$ , já que cristais daquela fase possuem cristais da fase de baixa- $T_c$  em seu núcleo, mostrando uma inter-relação entre as fases, conforme proposto também por Zhao [10]. Ainda segundo eles [9], cristais da fase de 85 K podem crescer em cristais grandes, mantendo a ordem a grandes distâncias, enquanto os cristais da fase de 110 K mantêm a ordem apenas em uma faixa intermediária, em torno de 100-200 Å. Logo após, Takano et al. [11] conseguiram aumentar a fração de volume da fase de alta- $T_c$  substituindo bismuto por chumbo dentro do sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O; segundo Statt et al. [12], o chumbo estabilizaria a fase de alta- $T_c$ . Conforme o grupo da Bell e Statt et al., a responsável pela fase de alta- $T_c$  seria a 2223 que é equivalente a 2212, com a diferença de que nesta duas subcélulas perovskite  $\text{CaCu}_2$  deficientes em oxigênio são adicionadas à célula unitária. Então, a seqüência de empilhamento contém três planos  $[\text{CuO}_2]_\infty$  ao invés de dois, como ocorre dentro da fase 2212. Segundo Statt et al., assumindo uma célula unitária tetragonal, os parâmetros de rede seriam  $a = b = 5,41$  Å, e  $c = 37,1$  Å, conforme figura 1.2 da referência [37].

Foram sinterizadas diversas outras combinações entre os elementos tendo como base Bi-Sr-Ca-Cu-O, uma delas em especial é dada pela fórmula estequiométrica  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , em que  $x$  assume valores de 0,0 a 1,0. Com a substituição do bismuto pelo chumbo, observou-se [13], através de medidas de resistividade, que a temperatura crítica de transição aumenta até quando  $x$  alcança valores em torno de 0,4, passando, então, a diminuir novamente, conforme figura 1.3, na qual  $T_c$  corresponde à temperatura em que a resistividade torna-se nula.

A fabricação e o uso de materiais depende em grande parte das propriedades mecânicas, como resistência, dureza e ductilidade, pois, um melhor conhecimento dessas propriedades possibilita uma maior aplicabilidade. Esta investigação, então, torna-se ainda mais importante em novos materiais, particularmente em supercondutores em que propriedades desejáveis tais como a supercondução já são parcialmente compreendida, enquanto as propriedades mecânicas ainda não o são e muitas vezes constituem impedimento ao seu uso. No caso de cerâmicas supercondutoras com base em Bi-Sr-Ca-Cu-O, esses impedimentos a suas aplicações incluem: baixa resistência mecânica, degradação química e baixa densidade de corrente crítica sob cam-

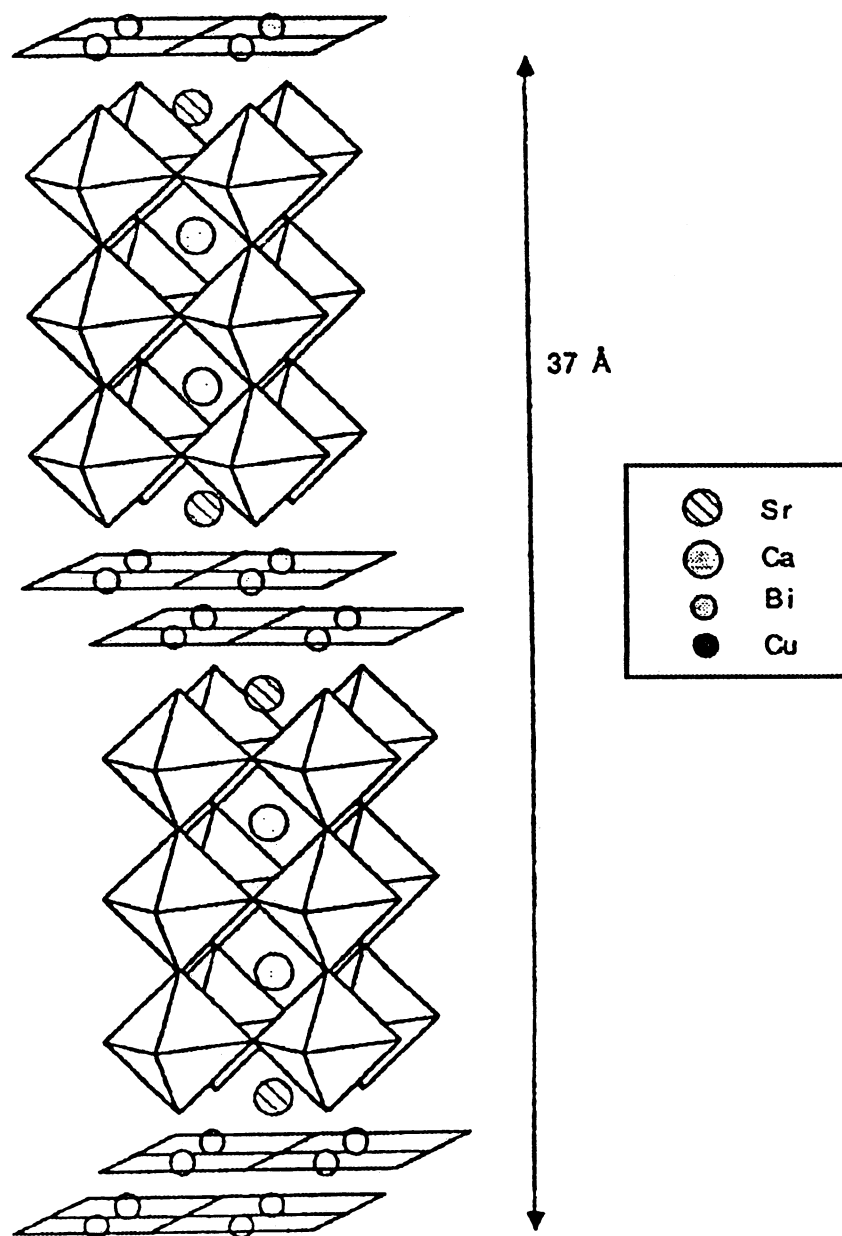


Figura 1.2: Estrutura do composto  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  ( 2223 ), conforme referência [36].

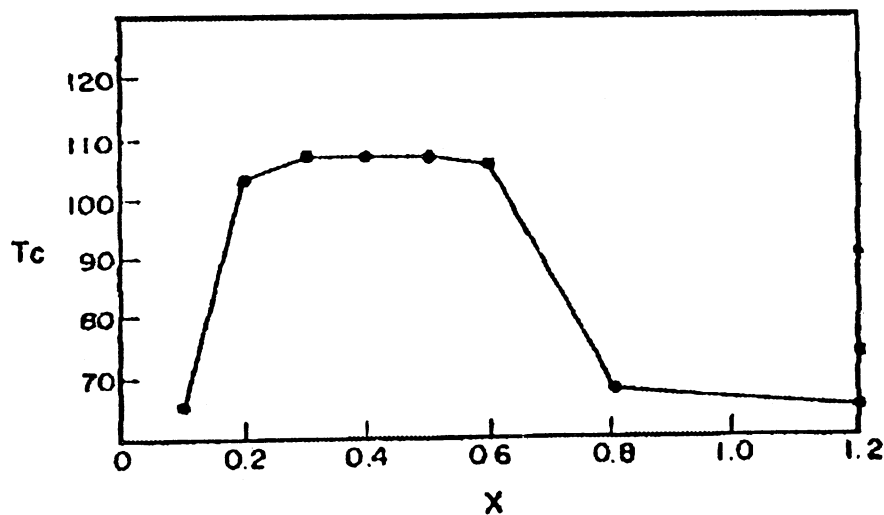


Figura 1.3: Relação entre  $T_c$  e a concentração de chumbo ( $x$ ) no sistema  $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ , conforme referência [13].

pos magnéticos aplicados.

Medidas prévias realizadas no Laboratório de Propriedades Mecânicas da UFPR mostraram que a introdução do chumbo na base Bi-Sr-Ca-Cu-O produziu alterações nas propriedades mecânicas das amostras, particularmente na microdureza Vickers [14]. O objetivo principal deste estudo é o de analisar como a microdureza Vickers é alterada quando o chumbo é introduzido na base Bi-Sr-Ca-Cu-O, de acordo com a fórmula estequiométrica  $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ , na qual  $x$  assume valores iguais a  $x = 0,0$ ;  $x = 0,1$ ;  $x = 0,2$ ;  $x = 0,3$ ;  $x = 0,4$ ;  $x = 0,5$ ;  $x = 0,6$  e  $x = 1,0$ .

Essa análise já foi objeto de trabalhos em materiais com base em Bi-Sr-Ca-Cu-O, com e sem chumbo [15,16,22], para algumas concentrações, e Y-Ba-Cu-O [17]. Em amostras de  $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2$ , policristalinas e monocristalinas, observou-se [15] uma diminuição da microdureza com o aumento da carga aplicada, conforme figura 1.4. Na figura 1.5, tem-se a microdureza Vickers como função da presença do chumbo na matriz  $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_1Cu_2O_y$  na temperatura ambiente e de nitrogênio líquido para  $x = 0,0$ ,  $0,1$ ,  $0,2$ ,  $0,25$  e  $0,3$ . Dessas medidas, foi possível observar que a adição do chumbo aumenta

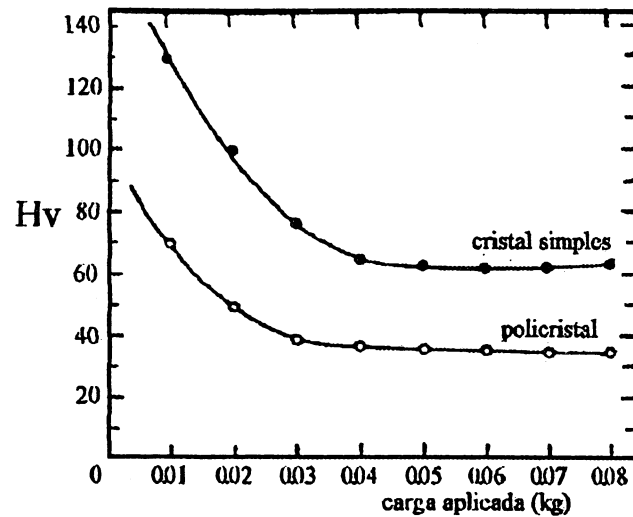


Figura 1.4: Microdureza Vickers em função da carga aplicada em amostras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2$ , para monocristais e policristais, conforme referência [15].

a ductilidade das amostras. O objetivo do presente trabalho em estudar as propriedades mecânicas, particularmente a microdureza em cerâmicas supercondutoras, vai além dos trabalhos realizados até agora, já que para uma melhor compreensão deste assunto é necessário que outros fatores sejam também analisados, tais como: distribuição das fases presentes, granulação, morfologia dos grãos e porosidade, os quais dependem do processo de sinterização.

Para realizar este estudo, foi sinterizado um conjunto de amostras de acordo com o procedimento padrão [18,19,20,21], o qual será descrito posteriormente, conforme a fórmula estequiométrica anteriormente citada. Na caracterização destas amostras, para a verificação das propriedades supercondutoras ( já que o interesse com relação às propriedades mecânicas é quando estas são supercondutoras ), foram realizadas medidas de susceptibilidade magnética, utilizando uma ponte de Hartschorn, cujo aparelho será descrito na seção 3.2.

Antes da realização das medidas da microdureza Vickers e de observações em microscopia ótica e eletrônica, foi realizado um polimento mecânico com a

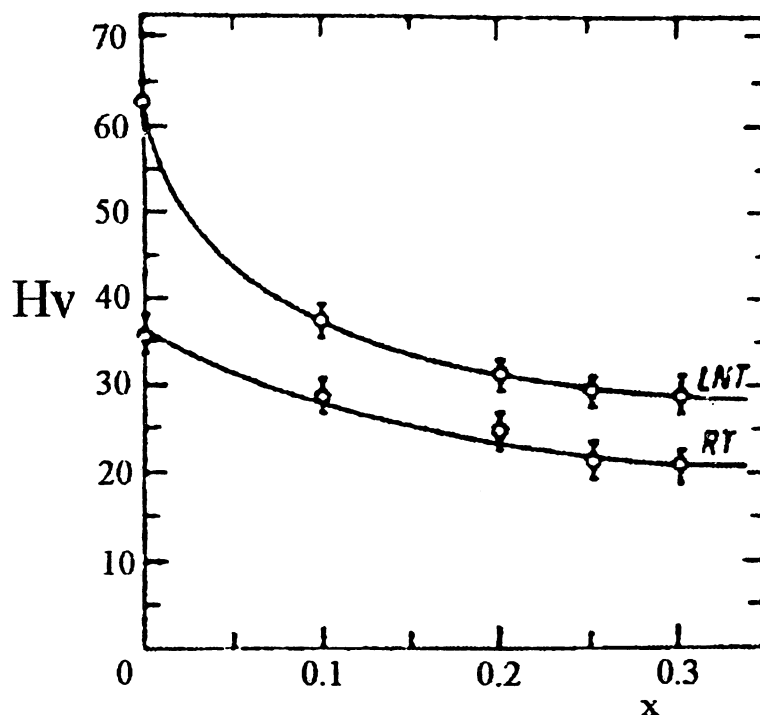


Figura 1.5: Microdureza Vickers em função da concentração de chumbo de acordo com a fórmula  $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_1Cu_2O_y$ , na temperatura ambiente ( RT ) e de nitrogênio líquido ( LNT ), conforme referência [15].

utilização de “carburundum” ( SiC ) e pasta de diamante com várias granulações. Após o polimento, foi utilizado um microdurômetro Vickers para obtenção das medidas da microdureza, na qual diversas cargas foram aplicadas. Como a microdureza depende das fases presentes, granulação, morfologia dos grãos, porosidade, etc, utilizou-se microscopia ótica, com e sem luz polarizada, e eletrônica, juntamente com ataque químico e choque térmico, para a análise das fases. Para o estudo da análise química qualitativa destas, empregou-se a microscopia eletrônica com o EDAX ( Energy Dispersive X-Ray Analysis ).

Com relação à porosidade, foi utilizado um porosímetro de mercúrio, através do qual obtiveram-se informações a respeito do diâmetro médio dos poros, da frequência de volume de poros e do intervalo em que se encontram 80% dos poros.

## Capítulo 2

# SINTERIZAÇÃO, SUPERCONDUTIVIDADE E PROPRIEDADES MECÂNICAS

## 2.1 SINTERIZAÇÃO

### 2.1.1 PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO

Para a obtenção de cerâmicas supercondutoras ( policristalinas ), o método mais freqüentemente usado é o do aquecimento em altas temperaturas de um pó prensado composto de grãos cristalinos finos; nessas condições acontece a sinterização. Este é um fenômeno em que uma coleção de grãos finos transformam-se em um compacto produto policristalino, após o aquecimento em uma temperatura apropriada, abaixo do ponto de fusão dos grãos. A sinterização é acompanhada pela eliminação dos poros intergranulares e por um encolhimento da amostra. Diversos fatores podem alterar o processo de sinterização, entre os quais a composição inicial do pó, forma dos cristais ( cristais lamelares, por exemplo ), tamanho dos grãos, temperatura e com-

posição da atmosfera de sinterização, entre outros. No caso especial de cerâmicas supercondutoras com base em Bi-Sr-Ca-Cu-O, verificar-se-á que a substituição do bismuto pelo chumbo dentro desta base também altera o processo de sinterização.

A sinterização de cerâmicas dessa natureza apresenta características peculiares em virtude da complexidade das estruturas envolvidas. Entretanto, nesse ponto precisa-se de uma breve revisão dos aspectos gerais do processo de sinterização, necessária para comentários e discussões posteriores.

Durante esse processo, a área superficial decresce e, conseqüentemente, o excesso da energia livre associada à presença das interfaces também decresce. Então, a sinterização é um fenômeno espontâneo e a direção é aquela determinada pelo decréscimo na energia livre acompanhado pelo decréscimo na área superficial. Na maioria dos casos, dois aspectos macroscópicos básicos de sinterização podem ser distinguidos: a) em um estágio inicial, a adesão dos grãos aumenta e acontece um decréscimo na fração de volume dos poros devido ao processo de crescimento cristalino e rearranjo de grãos dentro do pó, estes tornam-se densamente empacotados; b) num próximo estágio, poros são completamente eliminados pela aproximação dos centros dos grãos e há um aumento na área de contato entre eles, devido ao transporte de massa da área de contato em direção aos poros. Estes dois estágios estão ilustrados na figura 2.1.

Todas as mudanças macroscópicas que ocorrem durante a sinterização resultam do processo de transporte de massa. Dentre os mecanismos possíveis de transporte de massa estão: 1) movimento de defeitos pontuais: a) dentro do volume dos grãos, b) sobre os contornos de grãos e c) sobre as superfícies; 2) movimento de discordâncias (deformação plástica do grão como um todo) e 3) movimento de um grão relativo a outros grãos (rearranjo de grãos).

### 2.1.2 DIFUSÃO

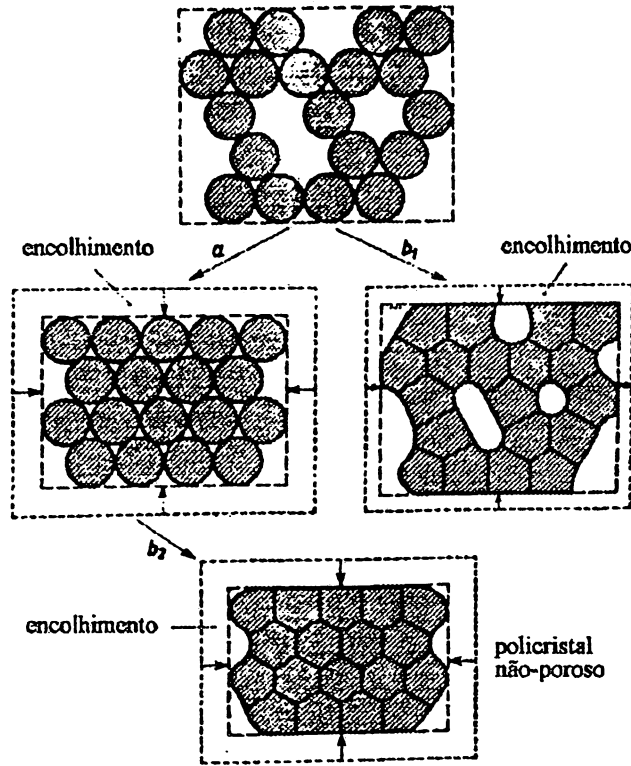


Figura 2.1: *Diagrama das mudanças durante a sinterização de estado sólido devido ao rearranjo de grãos e a eliminação completa dos poros, conforme referência [28].*

Devido à importância do fenômeno da difusão na sinterização, algumas idéias básicas devem ser consideradas. De acordo com a primeira Lei de Fick, escrita para o modelo unidimensional, um fluxo de elementos que difunde, por exemplo, átomos,  $J_{x,i}$ , é proporcional ao negativo do valor do gradiente de concentração, escrito como

$$J_{x,i} = -D_{x,i} \left( \frac{\partial c_i}{\partial x} \right). \quad (2.1)$$

$D_{x,i}$  é o coeficiente de difusão e  $c_i$  a concentração. Por causa da existência deste gradiente, os átomos difundirão de regiões de altas concentrações para regiões de baixas concentrações.

Olhando para um sólido, numa escala atômica, vê-se que os átomos em um cristal não estão completamente parados, porém, realizam pequenas mas rápidas oscilações em torno de suas posições de equilíbrio. A amplitude do movimento vibracional dos átomos é pequena na maior parte do tempo, mas, sob a influência da energia térmica, alguns átomos podem adquirir uma energia substancial e a amplitude de suas oscilações torna-se apreciável. Então,



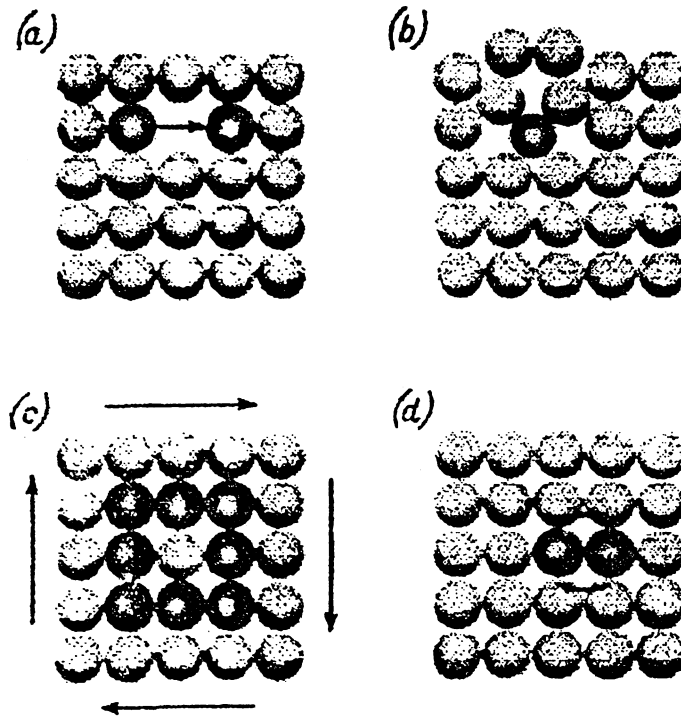


Figura 2.2: Mecanismos de salto atômico durante a difusão dentro do cristal: a) mecanismo de vacância, b) mecanismo intersticial, c) mecanismo circular e d) mecanismo de troca direta, conforme referência [28].

este átomo pode ser deslocado da sua posição original em uma distância interatômica e saltar para um ponto próximo, permanecendo lá por algum tempo. Saltos de um átomo de um sítio para outro constitui o mecanismo atômico básico da difusão. Alguns mecanismos possíveis de saltos atômicos são mostrados na figura 2.2. Segue desta figura que um desses mecanismos consiste em o átomo saltar de um ponto da rede para uma vacância adjacente, conforme figura 2.2a. A figura 2.2b mostra que um átomo pode também ser deslocado e ocupar uma posição intersticial. Na figura 2.2c há também um movimento simultâneo de um número de átomos para pontos vizinhos da rede, enquanto na 2.2d existe uma mudança de posição direta entre os átomos vizinhos. Do ponto de vista energético, o mecanismo preferencial da difusão dentro de uma estrutura com empacotamento denso é o mecanismo da vacância.

Como declarado na introdução, a direção das mudanças durante a sinterização é determinada por um decréscimo na energia livre do pó, tendo em vista o decréscimo na área de interface após a transformação de pó em policristal. No entanto, o decréscimo na energia livre devido a isto é pequeno

em transformações de estado sólido. Conseqüentemente, a força necessária para que o transporte de massa ocorra, durante a sinterização, está na fonte de tensão que existe devido ao contato dos grãos, permitindo a formação de raios pequenos de curvaturas do pescoço desses contatos.

### 2.1.3 TRANSPORTE DE MASSA DEVIDO ÀS TENSÕES

Tendo em vista a existência de tensões, ocorrerá, no pescoço ( região de aderência entre dois grãos ) em temperaturas elevadas, processos localizados de transporte de massa. Panpuch [28] mostrou que em um sistema de dois grãos em contato a distribuição de tensão pode ser aproximadamente derivada do modelo de duas esferas elásticas em contato. Pode ser esperado, por analogia a este modelo, que se terá uma tensão tensil no pescoço -  $\sigma_p$  - responsável pelo deslizamento relativo dos grãos e uma tensão compressiva -  $\sigma_z$  - no centro de contato dos dois grãos, conforme figura 2.3.

Isto deve criar, entre outras coisas, tensão cizalhante local, devido à qual pode acontecer deslizamento cizalhante dos grãos ao longo dos contornos de grãos. Então, sob a influência da tensão de cisalhamento local e da compressão, é possível um rearranjo do conjunto de grãos para uma alta densidade de empacotamento. O processo de rearranjo de grãos, pode então, levar a uma diminuição do volume dos poros, mas a sua completa eliminação é possível somente quando um fenômeno adicional acontece, que é a aproximação dos centros dos grãos. Do ponto de vista macroscópico, essas mudanças são causadas pelo transporte de massa do ponto de contato intergranular aos poros. De dados experimentais, observa-se que a difusão é fundamental na aproximação dos grãos. Dentro desse processo, é de importância fundamental que por causa da existência de tensão no pescoço, a concentração de vacâncias no pescoço difere da concentração em regiões sem tensão.

A diferença de concentração de vacâncias em várias regiões do sistema é de importância essencial para a direção da mudança de vacâncias durante a difusão, a qual ocorre principalmente da região de maior concentração (

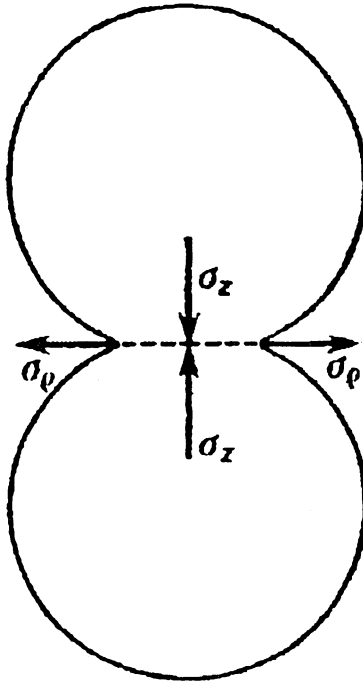


Figura 2.3: *Tensão normal máxima atuando dentro de um elemento de área no pescoço onde  $\sigma_z$  é a tensão máxima compressiva e  $\sigma_\rho$  é a tensão tensil radial, conforme referência [28].*

superfície do pescoço ) para a região de baixa concentração de vacâncias ( contato intergranular ). Da figura 2.4, usando a geometria de três esferas em contato, pode ser vista a aproximação dos centros dos grãos, como consequência desse processo tem-se a eliminação dos poros e o encolhimento do sistema. Olhando dessa forma, o encolhimento é um critério suficiente para a ocorrência da sinterização.

Durante o aquecimento do pó pode ainda ocorrer um outro fenômeno adicional, que não contribui diretamente para a densificação, mas pode influenciar nela. Dentro de um sistema no qual os grãos estão sendo sinterizados na atmosfera de seu próprio vapor, a pressão de vapor acima de uma superfície curvada é diferente da pressão acima de uma superfície reta  $P_o$ . A diferença de pressão,  $\delta P$ , é dada pela equação de Gibbs-Kelvin

$$\delta P = \frac{\gamma \Omega}{KT} \frac{1}{\rho} P_o. \quad (2.2)$$

Desta,  $\gamma$  é a tensão superficial,  $\Omega$  é o volume atômico,  $K$  é a constante de Boltzman,  $T$  é a temperatura absoluta e  $\rho$  é o raio de curvatura (  $\rho$  ) 0

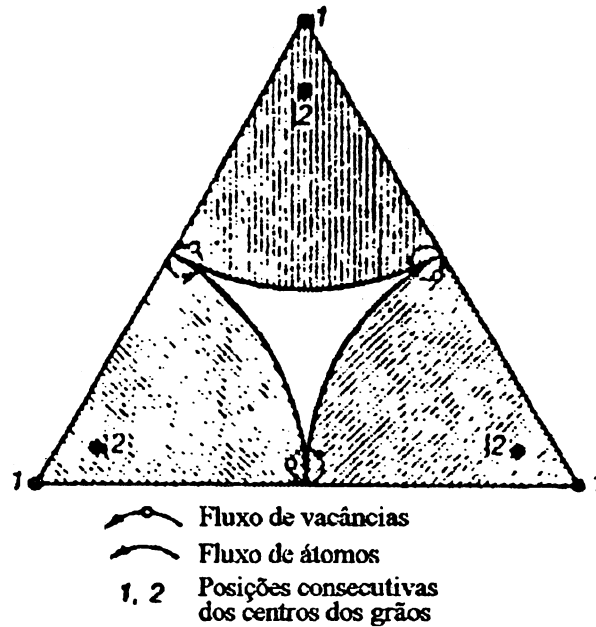


Figura 2.4: *Direção da difusão de vacâncias e átomos dentro da área de contato dos três grãos, durante a sinterização e processo de aproximação dos centros dos grãos, conforme referência [28].*

para uma superfície convexa e  $\rho < 0$  para uma superfície côncava), conforme figura 2.5. Devido à diferença de pressão, existirá, como mostra a figura 2.5, transporte de massa, que consiste na evaporação das partículas da superfície convexa dos grãos e a sua condensação na área côncava do pescoço. Tal transporte de massa não resulta em uma aproximação dos centros dos grãos, mas num decréscimo na curvatura do pescoço e conseqüentemente numa mudança na forma dos poros. O transporte de massa por evaporação-condensação ganha importância em altas temperaturas e quando a distância a ser transportada é grande.

#### 2.1.4 CRESCIMENTO DOS GRÃOS

A eliminação das superfícies livres, isto é, a eliminação dos poros durante a sinterização, é apenas uma das formas devido à qual ocorrerá um decréscimo espontâneo na energia livre durante o aquecimento dos grãos em um sistema,

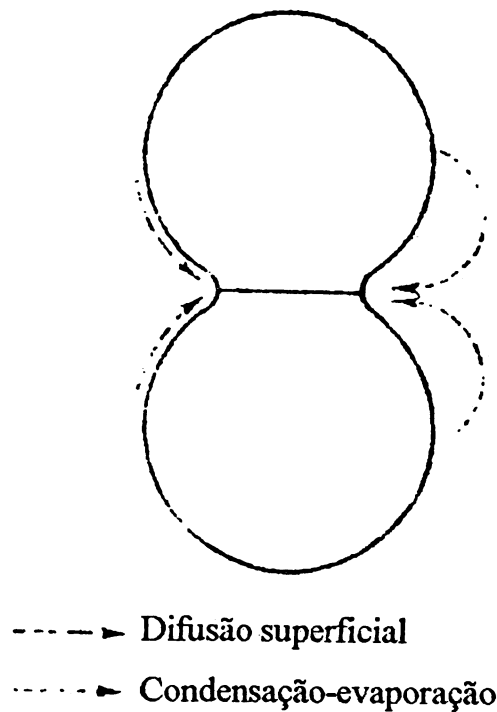


Figura 2.5: *Direção do transporte de massa via condensação-evaporação dentro de um sistema de dois grãos esféricos em contato, conforme referência [28].*

constituído de grandes áreas interfaciais. Um decréscimo na energia livre de um tal sistema é também possível quando a área de interface entre os grãos decresce por causa do excesso da energia possuída por estes contornos. O decréscimo na área dos contornos de grãos significa um aumento no tamanho do mesmo. Isso é possível quando alguns grãos crescem às expensas de outros, com a conseqüente diminuição do número de grãos.

## 2.2 SUPERCONDUTIVIDADE

### 2.2.1 RESISTÊNCIA ZERO

A supercondutividade foi primeiramente observada em 1911 pelo físico alemão H. K. Onnes [23], quando este estudava condutividade elétrica de metais em baixas temperaturas. Ele observou que quando a temperatura

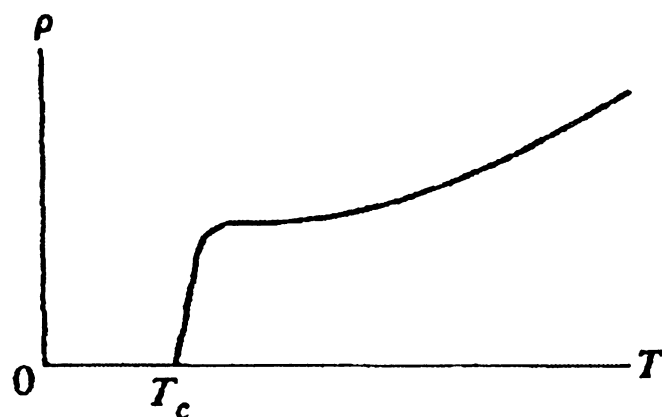


Figura 2.6: Resistividade  $\rho$  versus temperatura  $T$  para um supercondutor.

do mercúrio puro era abaixada, a sua resistividade anulava-se abruptamente em 4,2 K, conforme figura 2.6. Acima dessa temperatura a resistividade era pequena, mas finita, enquanto abaixo, a resistividade era tão pequena que era praticamente zero. A temperatura na qual a transição acontece é chamada de temperatura crítica ( $T_c$ ). Onnes presumiu corretamente que estava lidando, abaixo de  $T_c$ , com um novo estado da matéria, o qual chamou de estado supercondutor. Acima da temperatura crítica  $T_c$ , a substância estava dentro do estado normal familiar. Onnes percebeu também que a transição supercondutora é reversível: quando ele aqueceu a amostra supercondutora, ela recuperou a resistividade normal na  $T_c$ .

A transição supercondutora não é sempre abrupta. No caso de elementos metálicos, se o espécime é puro e estruturalmente perfeito, a transição é usualmente aguda, porém, se é uma liga metálica que está deformada, a transição pode ter uma faixa maior, como se verifica na figura 2.7. Em cerâmicas supercondutoras, a inclinação da curva depende da qualidade e das condições de preparação do material supercondutor que está transicionando.

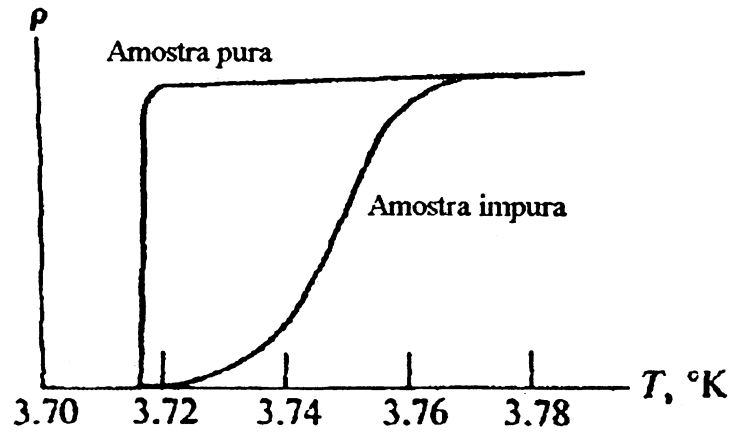


Figura 2.7: *Efeito de impurezas sobre transições supercondutoras.*

### 2.2.2 EFEITO MEISSNER

Em 1933, dois físicos germânicos, Meissner e Ochsenfeld [24], observaram que um supercondutor repele fluxo magnético completamente, fenômeno este conhecido como efeito Meissner. Dentro de uma série de experimentos com cilindros supercondutores, eles demonstraram que, quando a temperatura é abaixada para  $T_c$ , o fluxo é repentina e completamente expelido quando o espécime se torna supercondutor, conforme figura 2.8. Eles estabeleceram isso por medidas cuidadosas do campo magnético dentro da vizinhança do espécime. Além do mais, demonstraram também que este efeito é reversível: quando a temperatura é aumentada acima de  $T_c$ , o fluxo repentinamente penetra no espécime após atingir  $T_c$ , e a substância está dentro do estado normal.

A indução magnética dentro da substância é dada por

$$\vec{B} = \mu_o(\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.3)$$

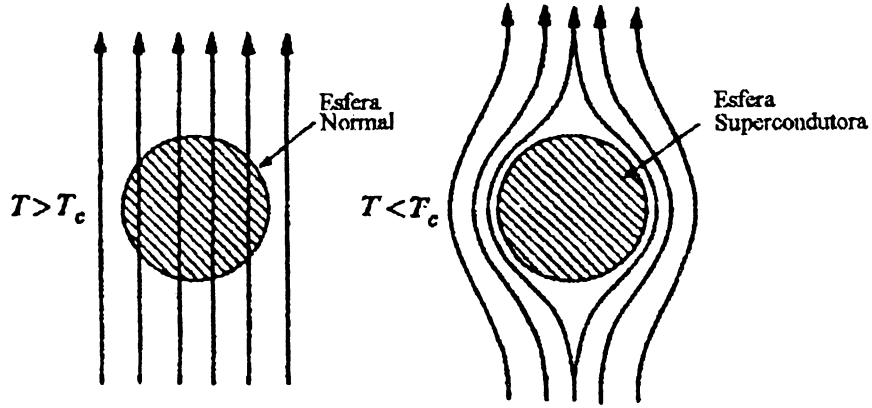


Figura 2.8: O efeito Meissner.

$$\vec{B} = \mu_o(1 + \chi)\vec{H} \quad (2.4)$$

no qual  $\vec{H}$  é a intensidade externa do campo magnético,  $\vec{M}$  é a magnetização do meio, e  $\chi$  é a susceptibilidade magnética. Desde que

$$\vec{B} = 0 \quad (2.5)$$

dentro do estado supercondutor, segue que

$$\vec{M} = -\vec{H} \quad (2.6)$$

significando que a magnetização é igual e oposta a  $\vec{H}$ . O meio é então diamagnético, e a susceptibilidade é

$$\chi = -1, \quad (2.7)$$

como seria também para o caso de uma casca esférica supercondutora. Uma tal condição - dentro da qual a magnetização cancela exatamente a intensidade externa - é referida como diamagnetismo perfeito. Logo, a medida da susceptibilidade fornece uma informação da quantidade de material supercondutor que está presente dentro de uma determinada amostra.



## **2.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS EM MATERIAIS CERÂMICOS**

### **2.3.1 CERÂMICAS**

Um dos primeiros materiais que o homem aprendeu a usar foi a cerâmica ( pedra ), escolhida por possuir uma variedade de aplicações devido às suas propriedades características, tais como: dureza, resistência, impermeabilidade ao calor, resistência ao ataque químico e fragilidade. Os materiais cerâmicos são cada vez mais importantes nos dias de hoje.

Cerâmica é essencialmente definida como uma combinação de um ou mais metais com um elemento não-metálico, usualmente o oxigênio. Os átomos de oxigênio servem como uma matriz, com os átomos metálicos situados entre eles. Uma outra característica dos cristais cerâmicos é que seus átomos são unidos por ligações que são essencialmente iônicas e covalentes.

Em materiais cerâmicos policristalinos, tem-se a combinação de várias fases e também a presença de vazios com formas geométricas das mais variadas. Estes vazios podem ser intra ou intergranulares e geralmente foram formados durante o processo de sinterização.

### **2.3.2 DEFORMAÇÃO ELÁSTICA E PLÁSTICA EM MATERIAIS CERÂMICOS**

A deformação e o aparecimento de fraturas em materiais cerâmicos sob a ação de forças aplicadas são os principais fenômenos associados ao comportamento mecânico dos materiais. Começando com uma descrição dos fenômenos que são observados em uma escala macroscópica, será considerado um material cerâmico que está sob a ação de uma tensão tensil,  $\sigma$ . Em

valores de tensão suficientemente baixas, a relação entre tensão-deformação é aproximadamente linear, dada pela lei de Hooke, como

$$\sigma = E\epsilon. \quad (2.8)$$

Nesta,  $E$  é uma constante chamada módulo de Young e  $\epsilon$  é a deformação. Neste caso, quando a carga é liberada, o espécime retorna ao seu tamanho original. A deformação que desaparece quando a carga é liberada é chamada deformação elástica.

Quando os materiais estão sujeitos a uma tensão que aumenta continuamente, existe um ponto antes da fratura em que, liberando a tensão, o espécime não retorna mais à sua forma original. A tensão na qual este fenômeno começa é chamada limite elástico do material. A deformação que permanece após a liberação da carga é chamada deformação plástica. Se a quantidade de deformação precedente à fratura é negligenciável, ela é chamada fratura frágil. Por outro lado, se a quantidade de deformação precedente à fratura é grande, ela é chamada de fratura dúctil. Cerâmicas são caracterizadas por apresentarem alta fragilidade, pois a região após o limite elástico é bastante pequena. Uma medida da resistência à deformação plástica é dada pelo teste da dureza, no qual um indentador é pressionado a entrar dentro da superfície do material, o qual será descrito mais tarde.

### 2.3.3 MICROPLASTICIDADE DE CRISTAIS

A resistência de um corpo cristalino à deformação plástica ou elástica depende das forças de ligações entre os átomos. Processos discretos que produzem deformação plástica envolvem imperfeições pontuais, de linha e superficiais. O mecanismo mais importante na deformação de um cristal é o deslizamento, o escorregamento de planos de átomos uns sobre os outros, o qual ocorre por movimento de discordâncias sobre planos cristalográficos e direções específicas. Neste caso, não existe mudança no volume do cristal, apenas mudança de forma e a deformação permanente é chamada plástica.

Isto será ilustrado considerando um exemplo do movimento de uma dis-

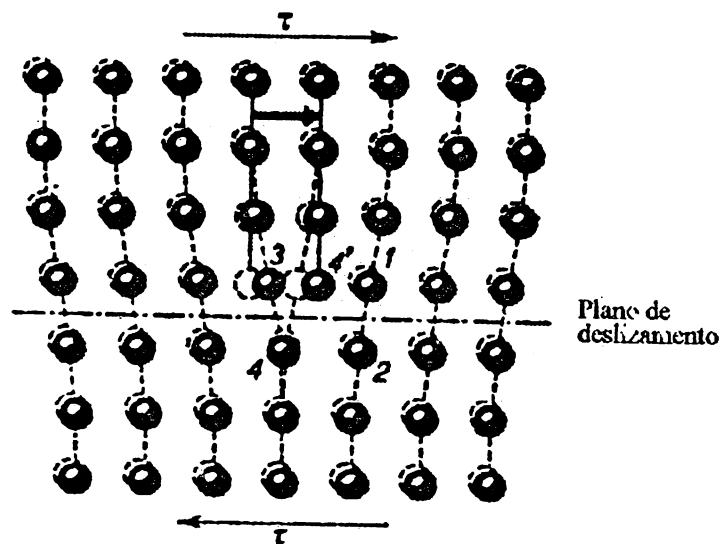


Figura 2.9: *Mudanças dentro do cristal perto de uma discordância em cunha durante o deslocamento unitário da linha de discordância sob uma tensão cisalhante.*

cordância em cunha, conforme figura 2.9. Se se olhar para o plano extra, terminando no átomo 3, pode-se ver que um movimento muito pequeno desse átomo, e dos demais atrás dele, da esquerda para a direita, é suficiente para que o átomo 3 se ligue com o átomo 4 na parte mais baixa do cristal. Ao mesmo tempo, um novo semi plano adicional é criado, em consequência, o semi plano adicional e a discordância em cunha se moveu da posição original por um plano atômico para a direita. Em um próximo estágio, os átomos sobre a linha desse semi plano podem juntar-se ao átomo 2 e aos atrás dele. Devido a isso, o semi plano aparece na posição referente ao átomo 1. Repetições múltiplas deste processo fazem a discordância se mover através do cristal como um todo.

A figura 2.10 apresenta o movimento de uma discordância mista. Em consequência do movimento da discordância ( área sombreada corresponde à região do cristal, na qual a translação ocorre ), a parte de cima está transladando por uma distância interatômica em relação à parte de baixo do cristal.

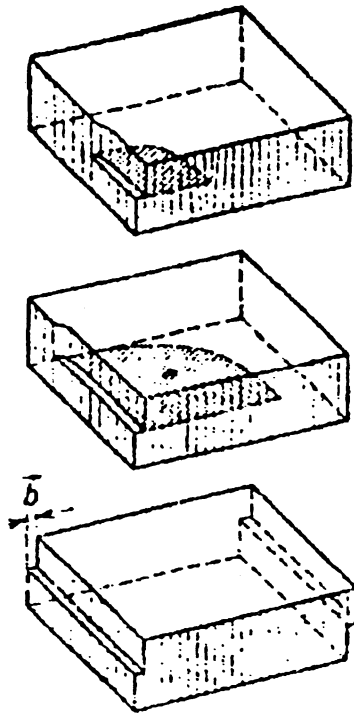


Figura 2.10: *Formação de um degrau unitário após a translação de uma discordância mista através do cristal.*

### 2.3.4 DEFORMAÇÃO PLÁSTICA DE POLICRISTAIS

A presença de contornos de grãos em materiais cerâmicos policristalinos afetam fortemente o seu comportamento tensão-deformação. No item anterior, foram considerados os micromecanismos nos quais a deformação plástica ocorre. Em cristais simples, o comportamento macroscópico pode ser associado a detalhes microscópicos de deformação, por restrições geométricas ao movimento da discordância. Contornos de grãos em materiais policristalinos introduzem novas restrições ao movimento da discordância. Se a integridade do grão é preservada, cada grão deve ser deformado de uma maneira compatível com a deformação de todos os seus vizinhos imediatos. Uma vez que as restrições diferem de grão para grão, o comportamento macroscópico de um espécime policristalino é o resultado de um complexo movimento entre um número grande de grãos. Cada grão vai deformar-se a partir de sua própria forma, mas é forçado a ter um compromisso com seus vizinhos.

Durante o processo de deformação, em particular em cerâmicas policristalinas, diversos são os fatores que afetam a plasticidade, os quais são:

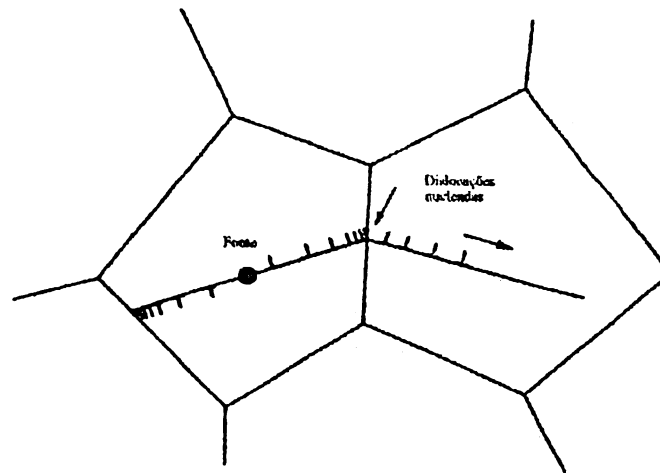


Figura 2.11: *Propagação de uma discordância em cunha de um grão para um grão adjacente.*

composição, forma dos grãos, porosidade, tamanho de grão, níveis de tensão e temperatura.

### EFEITO DOS CONTORNOS DE GRÃOS NA PLASTICIDADE

Em espécimes policristalinos, no caso particular dos cristais serem da mesma fase, o movimento de discordâncias é confinado a grãos isolados; isto é devido à barreira ao deslizamento proporcionado pelos contornos de grãos. Considere um grão no qual um deslizamento está sendo iniciado, conforme figura 2.11. No caso mais simples, quando as discordâncias estão confinadas em uma banda, e estas são discordâncias em cunha, elas se propagarão até encontrar um contorno de grão. Com o aumento da tensão no final da banda de deslizamento em um contorno, causado pelo acúmulo delas, iniciar-se-ão deslizamentos em grãos próximos, se o grão estiver orientado favoravelmente. Então, a presença dos contornos de grãos altera a plasticidade do material.

Tem-se observado experimentalmente que a barreira a um deslizamento através de um contorno depende do tamanho do grão. Se  $\sigma_y$  é o limite elástico do material,  $d$  o diâmetro do grão,  $k$  uma constante empírica e  $\sigma_i$  a tensão

característica de resistência ao deslizamento, tem-se que

$$\sigma_y = \sigma_i + kd^{\frac{-1}{2}}. \quad (2.9)$$

Esta equação é conhecida como equação de Petch e a tensão de resistência ao deslizamento é uma medida da resistência intrínseca do material ao movimento de uma discordância.

## EFEITO DE UMA SEGUNDA FASE NA PLASTICIDADE

Em sistemas cerâmicos, encontra-se algumas vezes a presença de uma segunda fase, geralmente uma fase mais dura, adicionada a uma matriz mais mole. Dentro dessa composição, a fase mais dura, geralmente indeformável, aumenta o limite elástico do material mais mole. As discordâncias são efetivamente bloqueadas pelas partículas da fase mais dura, e um aumento da quantidade de energia é requerida para forçar o movimento das discordâncias entre as partículas. O efeito das partículas da fase mais dura depende da fração de volume desta fase presente, do tamanho das partículas e da dispersão delas.

No capítulo 4 será mostrado que, em sistemas cerâmicos com base em Bi-Sr-Ca-Cu-O, dopado com chumbo, tem-se uma matriz ( fase supercondutora ) com uma dureza maior do que as inclusões ( fase isolante ), e que a dureza do sistema dependerá da fração de volume desta segunda fase mais mole.

## EFEITO DOS POROS NA ELASTICIDADE E PLASTICIDADE

Estudos indicam que os poros têm um profundo efeito sobre um grande número de propriedades, em particular na plasticidade ( no movimento de discordâncias ). Eles também afetam a resistência mecânica dos materiais, conforme se mostrará no próximo item. A sua natureza também é importante, isto é, se apenas a fase sólida é contínua com poros isolados ou se a fase dos poros também é contínua, sendo que é nessa última fase que as maiores mudanças ocorrem. Normalmente, as estruturas obtidas têm propriedades que estão entre esses dois extremos. Na verdade, os poros constituem uma outra fase, que possui uma dureza zero. Em materiais cerâmicos policristalinos, pode ser mostrado [27] que o aumento do volume de poros dentro de um material altera as suas constantes elásticas, conforme gráfico da figura 2.12.

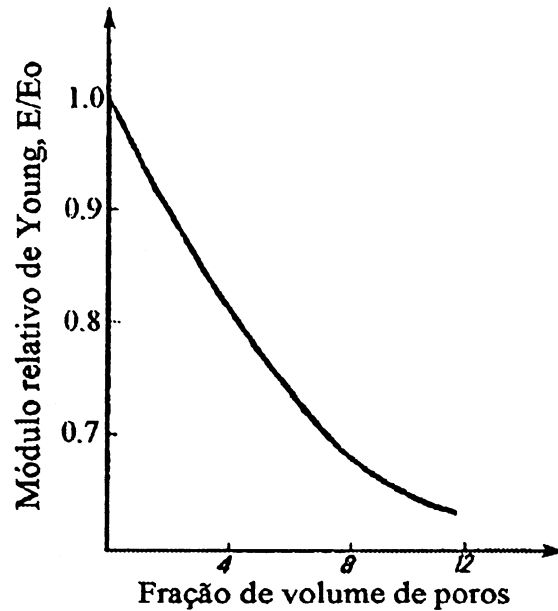


Figura 2.12: *Módulo de Young relativo em função da porosidade, conforme referência [28].*

Deste,  $E_0$  é o módulo de Young quando a porosidade é zero. Pode-se ver deste que, com o aumento do volume de poros, o módulo de Young diminui, mostrando assim que os valores das constantes elásticas são alteradas.

No caso da plasticidade, a presença dos poros afetará o movimento das discordâncias, pois, uma discordância movimentando-se em uma banda de deslizamento, encontrando um poro, formará um degrau e relaxará as tensões. Desta forma, os poros atuam como distribuidores de tensões, mas, eles também poderão atuar como concentradores de tensão, como será discutido no próximo item.

### 2.3.5 RESISTÊNCIA MECÂNICA

Uma das principais razões por que cerâmicas não são usadas mais frequentemente, é porque apresentam fraturas frágeis, ou seja, normalmente não exibem deformação plástica apreciável. O uso de algumas das cerâmicas,

inclusive as supercondutoras, é então limitada devido à pobreza de suas propriedades mecânicas. Uma descrição completa das propriedades mecânicas requer considerações da elasticidade, plasticidade e resistência mecânica dos materiais. Resistência mecânica é geralmente definida como a capacidade que os materiais possuem em suportar cargas sem fraturar. Isso geralmente é expresso pela carga ou tensão que causa a perda de coesão do material que está sendo fraturado em duas ou mais partes.

Para o aparecimento da fratura frágil são necessários dois passos: primeiro o da produção e depois o da propagação de uma fenda à fratura final. O conceito de que é preciso uma quantidade de energia para formar uma fenda e então uma quantidade de energia para a mesma crescer, são necessariamente e possivelmente processos separados, e é este o resultado da grande discrepância entre o valor calculado teoricamente e os valores observados para a resistência. Uma estimativa da tensão de resistência máxima de um sólido frágil sem falhas pode ser derivado [29,30] do trabalho requerido para formar as novas superfícies resultantes da separação da amostra em dois pedaços, dada por

$$\sigma = \sqrt{\frac{\gamma E}{r_o}} \quad (2.10)$$

em que  $\gamma$  é a energia superficial,  $E$  é o módulo de Young e  $r_o$  é a distância interatômica no equilíbrio. A fonte de diferença entre os valores da resistência ideal e aqueles usualmente observados, foi elucidada por Griffith [31]. Este mostrou que a diferença entre a resistência teórica e o observado experimentalmente resulta da presença de pequenas fendas ou falhas, em torno das quais existirá uma forte concentração de tensão quando o sólido estiver sob uma tensão. A análise de Griffith indica que a fratura ocorrerá sob tensões normais se fendas ou falhas servirem como concentradores de tensão. Os elementos concentradores de tensão podem ser vazios ( poros ), formados durante o processo de sinterização, conforme já discutido na seção 2.1.



### 2.3.6 USO DO TESTE DA DUREZA NO ESTUDO DA DEFORMAÇÃO PLÁSTICA

O teste de dureza é usado no estudo da deformação plástica dos sólidos. Esta é uma técnica na qual um espécime é sujeito a uma pressão alta dentro de uma área localizada. Embora a distribuição de tensões e de deformações sejam complexas é, nesse caso, um teste ideal em virtude da boa reprodutibilidade das medidas e facilidade de aplicação.

Para este teste, a forma mais popular é o de indentação estática, que consiste em um indentador de geometria específica que é pressionado sobre uma superfície de um espécime, a uma carga conhecida. Após a remoção do indentador, uma impressão permanente pode ser criada no espécime. O conceito de dureza mais comum é

$$H = \frac{F}{A}. \quad (2.11)$$

Aqui  $F$  é a força aplicada e  $A$ , a área, que pode ser área de contato ou a área projetada, dependendo do tipo de dureza considerada.

Diversos são os parâmetros que afetam o teste da dureza, quando, por exemplo, uma ponta de diamante é introduzida dentro de uma superfície cerâmica, o primeiro deles é o tamanho do grão. Tem sido mostrado que, em amostras policristalinas, o tamanho do grão tem um efeito importante quando ele é da mesma ordem do diâmetro do indentador. Um decréscimo no seu tamanho é acompanhado por um aumento da dureza, quando as discordâncias geradas pelo indentador são bloqueadas pelos contornos de grãos.

Uma relação entre a dureza  $H$  e o diâmetro do grão  $d$  é dada por Hall [26] para materiais policristalinos,

$$H = H_o + K_H d^{-\frac{1}{2}}. \quad (2.12)$$

Desta,  $H_o$  e  $K_H$  são constantes experimentais.

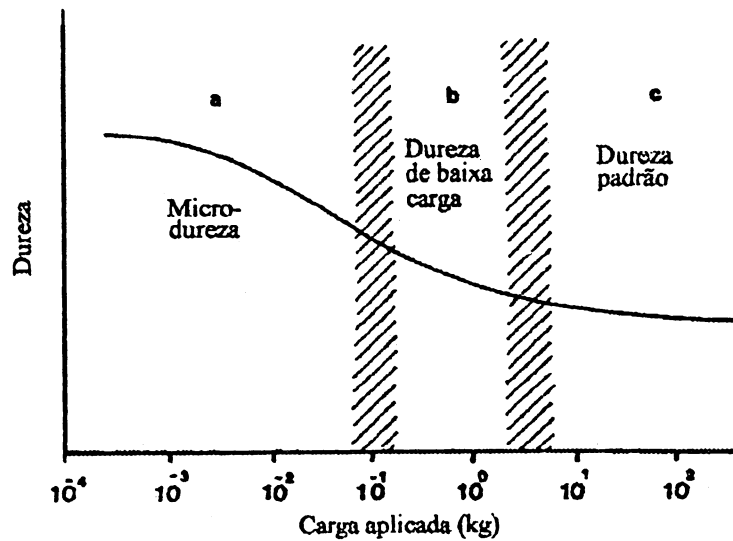


Figura 2.13: Dependência da dureza com a carga aplicada, conforme referência [32].

A carga aplicada também afeta o teste da dureza, conforme figura 2.13 pode-se observar que o valor da dureza medida depende do valor da carga usada na indentação. Três regiões diferentes são especificadas: microdureza, dureza de baixa carga e dureza padrão. Apenas na região c o valor da dureza independe da carga utilizada.

Um outro aspecto que afeta a dureza é a porosidade, o qual, em materiais sinterizados, é relacionadas [25] por

$$H_x = H_o(1 - \theta)^2 \exp(-B\theta) \quad (2.13)$$

na qual  $H_o$  é a dureza, quando a porosidade é zero,  $\theta$  é a fração da porosidade e  $B$  é uma constante.

### 2.3.7 MICRODUREZA TEÓRICA

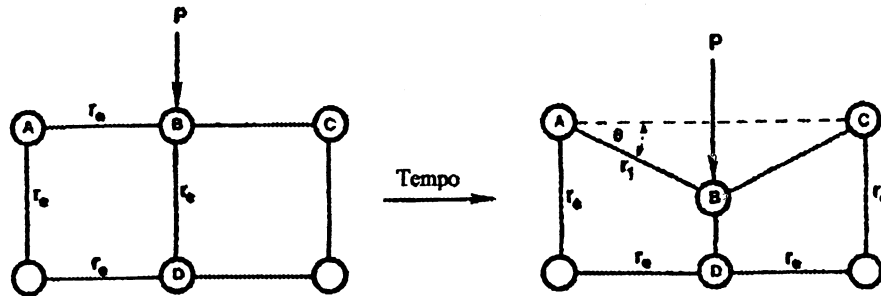


Figura 2.14: *Modelo teórico, conforme referência. [32].*

Para um melhor entendimento das limitações e vantagens do teste de microdureza Vickers, é apresentado um cálculo para a dureza teórica, conforme calculado por McColm [32], que utilizou um elemento de área fundamental. Temos que a dureza é dada por

$$H = \frac{F}{\text{Área}} \quad (2.14)$$

Levando-se em consideração uma área fundamental de uma unidade estrutural - átomo, íon ou molécula - é possível achar uma forma para definir e determinar a dureza fundamental para algum material; para isso, será usado o modelo dado na figura 2.14.

Na figura 2.14, sob uma escala atômica, a área do indentador é igual a  $r_e^2$  e então se terá uma parte da equação 2.14. Para se chegar à segunda variável, da figura 2.14, ter-se-á que após um tempo  $t$  o átomo B é movido por  $F$  até atingir uma posição tal, que  $r$ , entre A-B e B-C, é aumentado suficientemente para produzir uma força oposta à  $F$  e causar um novo equilíbrio. Dentro deste processo, foi diminuída a distância entre B e D para  $r_2$ , causando uma força repulsiva para dominar dentro desta nova distância. Então, para isso, será necessária uma expressão para representar a energia potencial entre as

unidades estruturais tal que se poderá redefinir a nova energia para o sistema.

Diversas expressões têm sido definidas, as quais possuem uma forma combinando forças repulsivas de curto alcance com forças atrativas, como, por exemplo, o potencial de Lennard-Jones, dado por

$$V(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.15)$$

na qual  $\sigma$  e  $\epsilon$  são constantes. Uma expressão mais geral desse tipo é dada por

$$V(r) = \frac{V_e}{m-n} \left[ m \left( \frac{r_e}{r} \right)^n - n \left( \frac{r_e}{r} \right)^m \right] \quad (2.16)$$

Com este potencial, a expressão para  $H_{th}$ , conforme calculado por McColm, é

$$H_{th} = \frac{nmU_LK}{(n-m)V_m} \left( \frac{1}{b_2} \left[ \left( \frac{m+1}{n+1} \right)^{\frac{m+1}{n-m}} \left[ \left( \frac{m+1}{n+1} \right)^{\frac{1}{n-m}} - 1 \right] \right] + \frac{1}{b_1} \left( \frac{n+1}{m+1} \right)^{\frac{n+1}{m+1}} \right) \quad (2.17)$$

Esta equação sugere que quatro propriedades controlam a dureza de um material:

- as ligações, através de  $n$  e  $m$ ;
- a estrutura, através de  $b_1$  e  $b_2$ ;
- a energia da rede, através de  $U_L$ ;
- o volume molar do material, através de  $V_m$ .

Os valores de  $m$  e  $n$  são constantes relacionadas com o tipo de ligação no qual refletem o carácter iónico, covalente ou misto iónico-covalente.

Apesar da simplicidade do modelo adotado, observa-se que o penetrador pode fornecer importantes informações sobre a energia das ligações e como estas se distribuem, em média, nas diversas direcções ao longo da amostra.

### 2.3.8 DUREZA VICKERS

No estudo das propriedades mecânicas das cerâmicas supercondutoras, com base em Bi-Sr-Ca-Cu-O, dopadas com chumbo, foi utilizado o teste da microdureza. Existem diversos modos de medir a microdureza, dependendo se uma esfera, cone ou pirâmide são forçados dentro de uma superfície cerâmica. Em todos os casos, a carga por unidade de área da impressão é dada como uma medida da microdureza.

Quando uma pirâmide com abertura de  $136^\circ$  é forçada dentro de uma superfície e a área de contato ( $A_c$ ) é usada, então a microdureza Vickers -  $H_v$  - é

$$H_v = \frac{F}{A_c} \quad (2.18)$$

$$H_v = \frac{0,322F}{d^2 \sin 136} \quad (2.19)$$

$$H_v = \frac{0.464F}{d^2} \quad (2.20)$$

em que  $d$  é a diagonal da impressão e  $F$  a carga aplicada.

## Capítulo 3

# PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 3.1 PREPARAÇÃO E SINTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Em virtude da sensibilidade com que as propriedades mecânicas das cerâmicas respondem ao processo de preparação, houve uma preocupação em acompanhar não apenas a fórmula, mas manter constante o ritual de sinterização que será descrito a seguir.

Foram misturados  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CuCO}$  ( P.A. ) dentro da razão molar de  $\text{Bi:Pb:Sr:Ca:Cu:O} = 2\text{-x:x:2:2:3:y}$ , assumindo x os valores 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 e 1,0.

Com o objetivo de obter uma melhor homogeneização, os pós foram maceados em almofariz de ágata, colocados em um cadinho de platina e depois levados ao forno para uma primeira queima. Nesta primeira fase, a temperatura foi aumentada até  $800^\circ\text{C}$  em uma taxa de  $120^\circ\text{C}$  por hora. Atingida essa temperatura, as amostras foram mantidas no forno por 20 horas, quando então foi reduzida a temperatura até  $700^\circ\text{C}$ , em uma taxa de  $30^\circ\text{C}$  por hora, e de  $700^\circ\text{C}$  para a temperatura ambiente, em uma taxa de  $150^\circ\text{C}$  por hora.

Na segunda fase, o produto obtido foi macerado novamente e agora prensado com  $3 \text{ t/cm}^2$ . Após a prensagem, em pastilhas de 0,3 cm de espessura e 1,5 cm de diâmetro, as amostras foram levadas para uma segunda queima, na qual a temperatura foi aumentada até  $825^\circ\text{C}$ , na mesma taxa da primeira fase. As amostras permaneceram nesta temperatura durante 20 horas novamente, quando então a temperatura foi reduzida à temperatura ambiente, seguindo o mesmo procedimento anterior. Na terceira e última fase, as pastilhas foram maceradas e prensadas com  $3 \text{ t/cm}^2$  e levadas ao forno, a temperatura foi novamente aumentada na taxa de  $120^\circ\text{C}$  por hora, mas, agora, até  $850^\circ\text{C}$ . Quando atingiram esta temperatura, as amostras permaneceram no forno durante 130 horas. Após a sinterização, a temperatura foi decrescida de  $850^\circ\text{C}$  para  $400^\circ\text{C}$ , a uma taxa de  $30^\circ\text{C}$  por hora, e de  $400^\circ\text{C}$  à temperatura ambiente a uma taxa de  $150^\circ\text{C}$  por hora.

## 3.2 SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA

Na determinação da temperatura de exclusão de fluxo (  $T_e$  ), foi medida a susceptibilidade, utilizando uma ponte de Hartshorn, equipamento existente na UFSCar. A detecção da susceptibilidade magnética é feita por uma sonda de indutância mútua, a qual é constituída por um arranjo axial de bobinas, conforme figura 3.1.

Desta figura, temos uma bobina excitadora primária ( bobina maior ) que envolve axialmente o conjunto do secundário composto de duas bobinas sensoras ( bobinas menores ) consecutivas ao longo do eixo axial, mas dispostas em oposição de fase, de forma a detectar a variação de fluxo magnético. Se os dois enrolamentos fossem idênticos, ter-se-ia uma tensão de saída zero entre as duas bobinas, como na prática isto não acontece, é acoplado um circuito de balanceamento.

O sistema acima permite detectar um sinal em fase e outro defasado em noventa graus com a corrente no primário, em que o sinal em fase pode ser associado às perdas. O sinal fora de fase é associado à indutância mútua

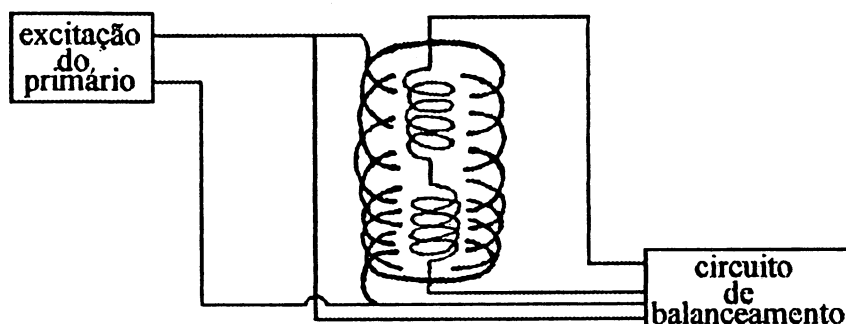


Figura 3.1: *Sonda de indutância mútua.*

do sistema, e esse sinal depende da susceptibilidade magnética do material colocado coaxialmente no interior de uma bobina do secundário. Para se medir a susceptibilidade destas amostras, foi aplicada uma corrente alternada no primário de 45,5 mA, com uma frequência de 44 Hz. Todas as amostras possuíam a mesma geometria, bem como todas foram colocadas no interior da bobina com a mesma orientação. Na detecção do sinal foi utilizado um amplificador lock-in, além desse sistema eletrônico, um sistema criogênico foi adaptado, permitindo, assim, realizar medidas na faixa de 77 a 300 K.

Do gráfico da susceptibilidade magnética em função da temperatura, pode-se obter a temperatura em que a transição se inicia ( $T_e$ ), para cada concentração de chumbo. Com estas, foi possível obter um gráfico da temperatura de exclusão em função da concentração de chumbo.

### 3.3 POLIMENTO MECÂNICO

Antes das medidas da microdureza Vickers e observações em microscopia



ótica e eletrônica, foi realizado um polimento mecânico com o objetivo de diminuir os erros associados à medida da microdureza e melhorar as observações na identificação das fases presentes com a microscopia. Realizou-se, então, um polimento mecânico, para o qual foram utilizados “carburundum” (SiC), com água, e pasta de diamante, com grãos da ordem de  $1\ \mu\text{m}$ . Num primeiro polimento, utilizou-se “carburundum” 1000 e 2000, quando então foi utilizada a pasta de diamante, até que um polimento ideal fosse obtido.

### 3.4 MICRODUREZA VICKERS

Com o polimento concluído, passou-se a medir a microdureza Vickers, utilizando-se um microdurômetro Vickers. Foram aplicadas, então, cargas de 1,25; 2,5; 5,0; 10; 20; 30 e 40 g durante um tempo de 60 segundos.

Para a obtenção do valor da microdureza, para uma determinada carga, foram realizadas 7 identações, em média. Para obter o valor médio da diagonal, para cada carga, foi primeiramente calculado o valor médio da diagonal de cada indentação e então a média das diagonais médias. Obtida a diagonal média para uma determinada carga, a microdureza Vickers foi calculada usando a fórmula 2.20.

Com relação à parte ótica do equipamento, utilizou-se uma objetiva com abertura numérica igual a 0,5; com esta, é possível conseguir-se medidas com resolução de aproximadamente  $0,4\ \mu\text{m}$ . Ressalte-se, porém, que o erro cometido na medida das identações é maior do que  $0,4\ \mu\text{m}$ , já que a não reprodutibilidade das identações introduz um erro. Há também um erro adicional, pois existe uma dificuldade em saber exatamente o limite da impressão. Acredita-se porém, que estes erros são muito pequenos.

### 3.5 POROSIDADE

Para a medida da porosidade ( realizada no Departamento de Materiais da UFSCar ), foi usado um porosímetro de mercúrio [33] com pressões variando de 0 a 5000 PSI. Trabalhando nesta faixa de pressão, foi possível identificar poros com valores de até 0,035  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

Porosimetria de mercúrio é um método em que o mercúrio é forçado a penetrar na amostra ocupando os espaços disponíveis. No caso de pós cerâmicos, os espaços disponíveis são os poros inter e intraglomerados que possuem comunicação com a superfície.

A distribuição dos poros é feita pela variação da pressão e medição do volume de mercúrio penetrado na amostra. Traça-se um gráfico monologarítmico, tendo na ordenada o volume de mercúrio penetrado por unidade de massa, e na abcissa a pressão correspondente. A partir deste gráfico, foi possível obter valores para o diâmetro médio, o intervalo em que 80% dos poros se encontram e a frequência de volume de poros.

### 3.6 ATAQUE QUÍMICO E CHOQUE TÉRMICO

Com o objetivo de revelar diferença de solubilidade entre as fases e contornos de grãos, passou-se a atacar quimicamente as amostras para o delineamento da estrutura. O ácido acético, utilizado neste ataque devido à sua importância em revelar aspectos estruturais em materiais cerâmicos, foi misturado em água na proporção de 1 por cento ( em volume ). As amostras permaneceram na solução durante 105 segundos, sendo então retiradas, colocadas em água corrente e secadas. Com o uso da microscopia ótica e eletrônica, foi possível observar algumas películas, que serão mostradas no próximo capítulo.

O objetivo do choque térmico foi observar como as amostras fraturavam, revelando possíveis contornos de grãos, quando a temperatura era baixada rapidamente. Foram levadas amostras com concentração de chumbo  $x = 0,3$ , dentro de um cadinho de platina, ao forno em uma temperatura de aproximadamente  $800^{\circ}\text{C}$ . Após 5 minutos de tratamento térmico, o cadinho, com as amostras, foi retirado do forno e colocado em contato com a água, sem que as amostras entrassem em contato com a mesma, para que ele atingisse rapidamente a temperatura ambiente.

## Capítulo 4

# RESULTADOS

### 4.1 SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA

Usando a ponte de Hartshorn, para se medir a indutância do sistema, foram obtidos dois resultados importantes. Primeiro, a temperatura, em que se inicia a exclusão de fluxo para cada amostra, e segundo, o tamanho do sinal magnético de cada amostra em função da temperatura.

Com a medida da susceptibilidade em função da temperatura, foi possível observar a temperatura na qual o fluxo começa a ser expelido, da fase de alta- $T_c$ , para cada concentração de chumbo, conforme o gráfico da figura 4.1. Deste gráfico, vê-se que a amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$  possui a mais alta temperatura na qual o fluxo começa a ser expelido.

Com relação ao tamanho do sinal magnético de cada amostra, foi obtido um gráfico da susceptibilidade em função da temperatura, sendo que a sua variação considerada foi de 80 a 160 K. A escala da susceptibilidade foi considerada em unidades arbitrárias, em que o ponto zero corresponde ao valor da susceptibilidade na temperatura ambiente. Os resultados podem ser constatados no gráfico da figura 4.2, no qual é possível ver que a amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$  possui o maior sinal. Nota-se, também, que a amostra com concentração de chumbo  $x = 1,0$  apresenta duas transições dentro desta faixa de temperatura e que cada uma delas ocorre dentro de uma

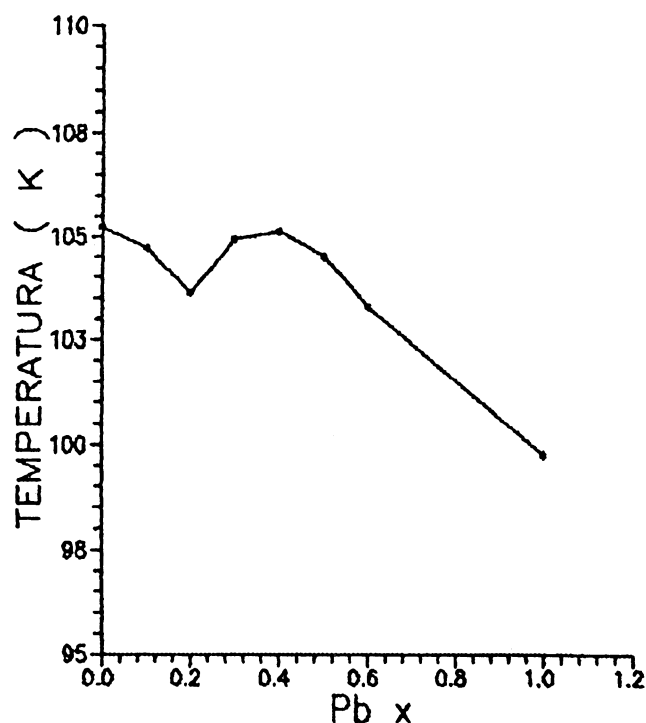


Figura 4.1: *Temperatura de exclusão de fluxo em função da concentração de chumbo.*

faixa de temperatura bastante estreita, quando comparadas com as transições das outras amostras.

## 4.2 MICROSCOPIA ÓTICA E ELETRÔNICA

Foram utilizadas microscopia ótica, com e sem luz polarizada, e eletrônica, na observação das fases presentes. Através da microscopia ótica ( observações realizadas no laboratório de materiais da UFPR ), notou-se a presença de três regiões: região escura ( conhecida como uma região com propriedades isolantes, conforme será descrito posteriormente ), região clara ( conhecida como uma região com propriedades supercondutoras ) e uma região com propriedades birrefringentes.

Com o uso da microscopia ótica, foi possível observar que as regiões escura e clara estão presentes em todas as amostras, nas várias concentrações de chumbo. Para as amostras com concentrações de chumbo  $x = 0,0$  e  $x =$

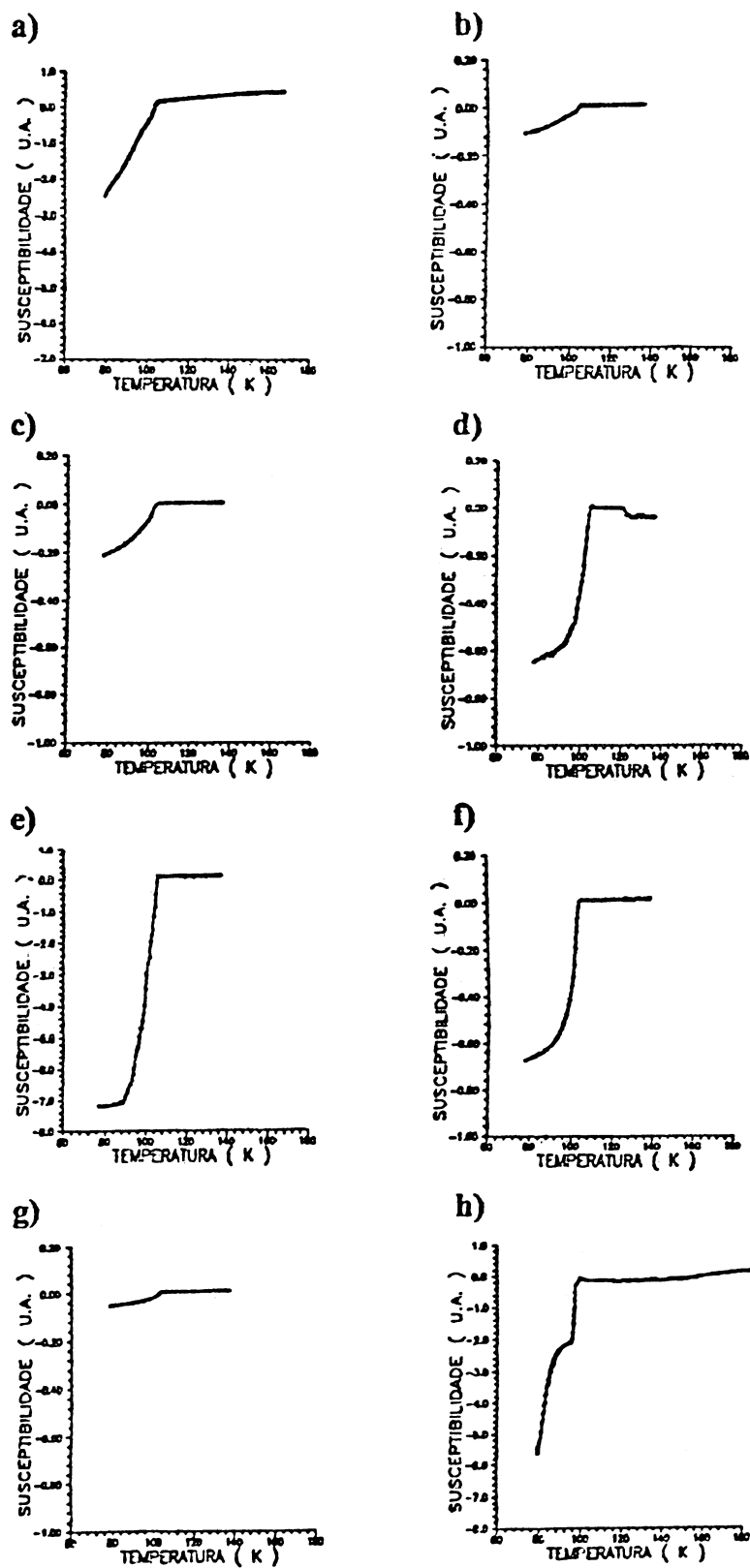


Figura 4.2: *Susceptibilidade Magnética em função da temperatura para as amostras com concentração de chumbo: a)  $x = 0,0$ , b)  $x = 0,1$ , c)  $x = 0,2$ , d)  $x = 0,3$ , e)  $x = 0,4$ , f)  $x = 0,5$ , g)  $x = 0,6$  e h)  $x = 1,0$ . Os gráficos não se encontram na mesma escala.*

1,0, pode-se ver, das fotografias da figura 4.3, que as regiões clara e escura possuem tamanhos aproximadamente iguais, enquanto que na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$  a fase escura praticamente não existe. Com a substituição do bismuto pelo chumbo, a região escura vai diminuindo, até que a concentração de chumbo  $x = 0,4$  é atingida, quando então, adicionando-se mais chumbo, a presença da região escura volta a aumentar, igualando-se à região clara em tamanho novamente. Com relação à região escura, usando microscopia ótica com grandes aumentos, observa-se que não há diferença só na cor, mas também na profundidade, já que esta apresenta-se mais profunda.

Quanto à região com propriedades birrefringentes, vê-se que elas existem em todas as amostras, mas, na concentração de chumbo  $x = 0,2$ , ela se apresenta em maior volume, com diâmetros ( observados na superfície ) em torno de  $20\mu\text{m}$ . Usando lâminas polarizadoras, observou-se estas regiões mais facilmente, bem como as suas cores, conforme fotografias das figuras 4.4.

Com o uso da microscopia eletrônica no modo retroespalhamento ( observações realizadas no laboratório de microscopia eletrônica da USP/SC ), sem metalização, notou-se a presença das seguintes regiões: região maior cinza clara, que compõe a maior parte da amostra, e duas regiões menores, uma preta e outra cinza escura, conforme fotografias da figura 4.5. Na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,0$ , conforme fotografia da figura 4.5a, a região maior, cinza clara, possui duas regiões distintas: uma região rugosa e outra lisa. Não foi possível observar estas duas regiões dentro da região cinza clara nas outras concentrações.

As regiões preta e cinza escura estão presentes em todas as amostras, mas apresentam-se em maior tamanho e quantidade na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,2$ , possuindo um diâmetro de até  $20\mu\text{m}$ , aproximadamente, conforme figura 4.6. Na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ , o tamanho relativo destas regiões é bastante pequeno, com dimensões da ordem de  $2\mu\text{m}$ , e dispersas; nesta amostra, a região cinza escura praticamente não existe.

Na amostra com concentração de chumbo  $x = 1,0$ , notou-se uma textura bastante diferente com relação às demais amostras. Esta amostra tem todas

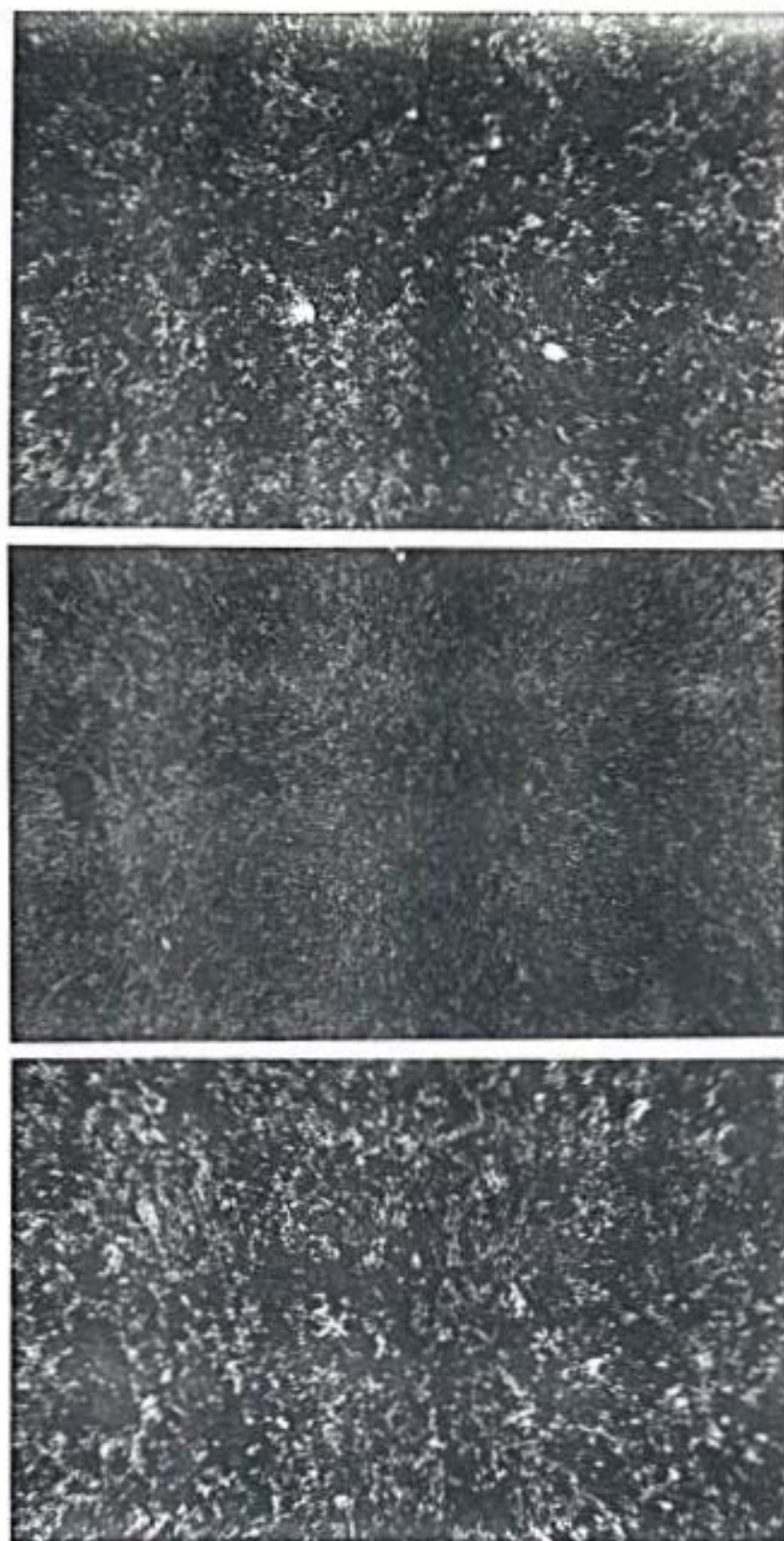


Figura 4.3: Amostras com concentrações de chumbo igual a: a)  $x = 0,0$ , b)  $x = 0,4$  e c)  $x = 1,0$ ; observadas com o uso da microscopia ótica.



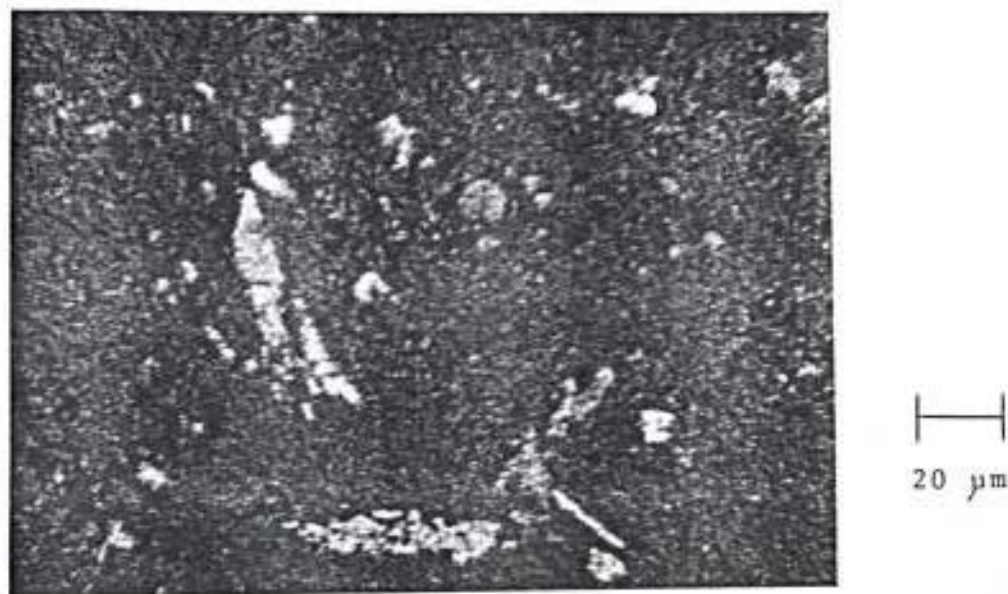


Figura 4.4: *Regiões birrefringentes coloridas na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,2$ , observadas com o uso da microscopia ótica, com filtros polarizadores.*

as regiões citadas acima, de uma forma bem heterogênea e com tamanho variado.

Fraturando as amostras e metalizando-as com carbono, foi possível observar os cristais das regiões cinza clara e preta. O cristal referente à região preta da amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$  pode ser visto na fotografia da figura 4.7, na qual constata-se que a ordem de grandeza dos cristais é de aproximadamente  $10\mu\text{m}$ . Nas fotografias das figuras 4.8, 4.9 e 4.10, têm-se os cristais referentes à região maior, cinza clara, para cada concentração de chumbo, observados através da microscopia eletrônica com grandes aumentos. Saliente-se, aqui que não foram vistos, dessas fotografias, cristais referentes às regiões rugosa e lisa. Essas fotografias mostram que os cristais possuem tamanhos que variam entre 5 a  $20\mu\text{m}$ , aproximadamente, e que não foi notado nenhuma tendência em relação aos tamanhos. As fotografias relativas às amostras com concentração de chumbo  $x = 0,3$ ,  $x = 0,5$  e  $x = 1,0$  mostram que os cristais possuem tamanhos maiores em relação às demais amostras. Analisando-se ainda a amostra com concentração de chumbo  $x = 0,3$ , conforme fotografia da figura 4.11, observada com o uso da microscopia

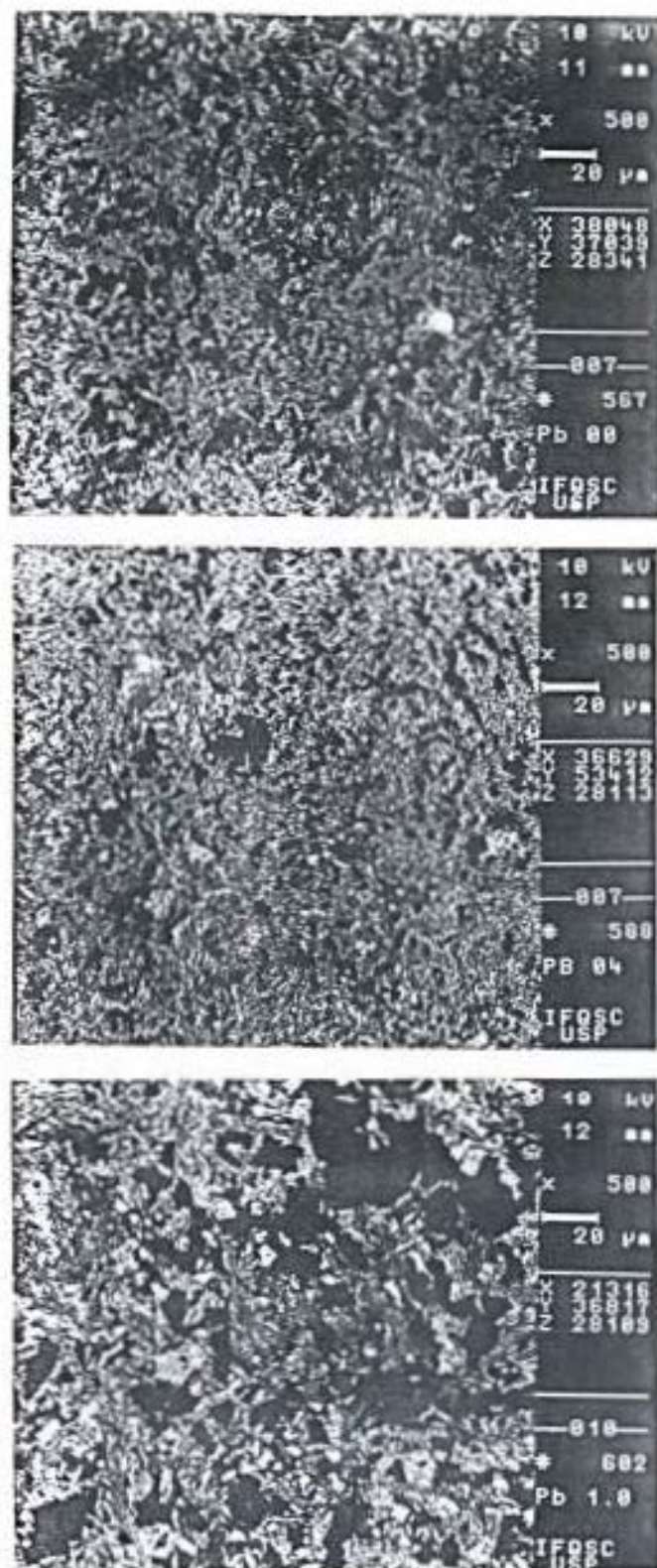


Figura 4.5: Amostras com concentrações de chumbo igual a: a)  $x = 0,0$ , b)  $x = 0,4$  e c)  $x = 1,0$ ; observadas com o uso da microscopia eletrônica, no modo retroespalhamento.

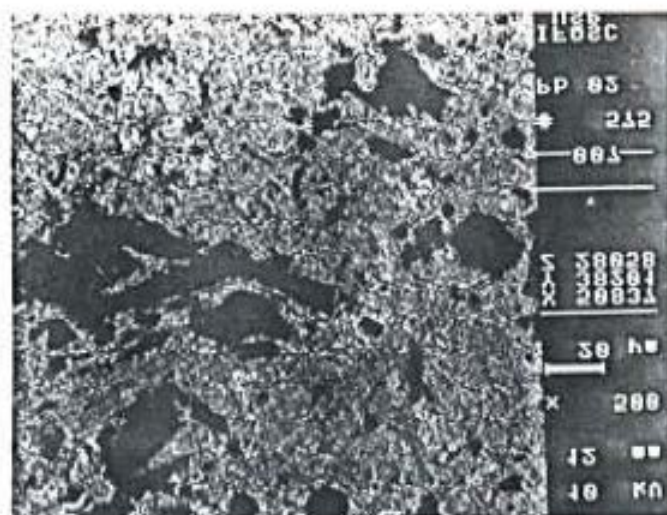


Figura 4.6: Regiões de cor preta e cinza escura observadas na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,2$ , com o uso da microscopia eletrônica.

eletrônica com um aumento menor do que as fotografias das figuras 4.8, 4.9 e 4.10, foi possível notar que estes cristais apresentam uma aparência bastante diferenciada, em relação à porosidade dos cristais referentes às outras concentrações, já que nesta concentração os cristais possuem poros intragranulares.

### 4.3 MICRODUREZA VICKERS

A partir das medidas das diagonais médias, calcula-se a microdureza Vickers através da fórmula 2.20. Destas medidas, obtêm-se três gráficos: microdureza Vickers em função da carga aplicada, para amostras com polimento; microdureza Vickers em função da carga aplicada, para a amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ , sem polimento; e microdureza Vickers em função da concentração de chumbo.

Com relação à microdureza Vickers em função da carga aplicada, para



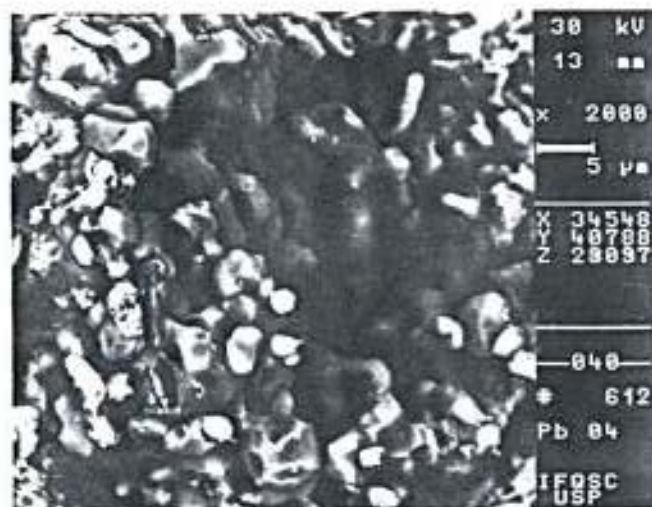


Figura 4.7: Cristais da região preta da amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ , metalizada, observada através da microscopia eletrônica.

amostras com polimento, verifica-se, no gráfico da figura 4.12, oito curvas, uma para cada concentração de chumbo. Deste, percebe-se que a microdureza aumenta com a carga aplicada para cada concentração de chumbo.

Na microdureza Vickers para a amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ , sem polimento, tem-se os resultados mostrados no gráfico da figura 4.13. Deste, nota-se que o aspecto da curva é a mesma, ou seja, a microdureza Vickers aumenta com a carga aplicada e a faixa de valores é a mesma (  $0 - 100.10^5 N/m^2$  ). O objetivo destas medidas, na amostra sem polimento, foi o de verificar se o polimento alterou a superfície. A escolha desta concentração deve-se ao fato de que nesta, devido a sua melhor homogeneização, o erro cometido na medida da microdureza será minimizado.

No gráfico da microdureza Vickers em função da concentração de chumbo, figura 4.14, há sete curvas, uma para cada carga aplicada. Do gráfico, nota-se que a amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$  possui a maior microdureza Vickers, independente da carga aplicada, em relação às outras amostras.

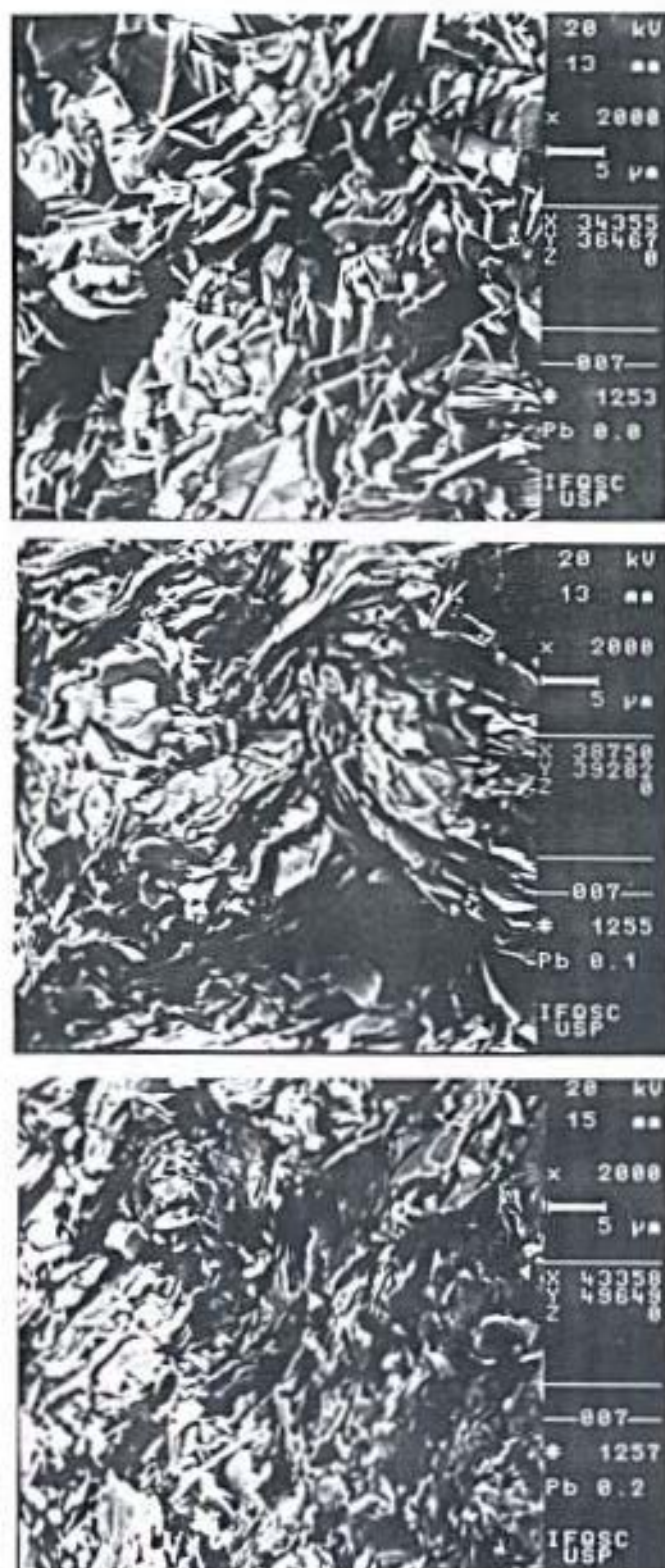


Figura 4.8: Cristais referentes à região cinza clara, observada através da microscopia eletrônica, metalizada com carbono, para as amostras fraturadas com concentrações de chumbo igual a: a)  $x = 0,0$ , b)  $x = 0,1$  e c)  $x = 0,2$ .



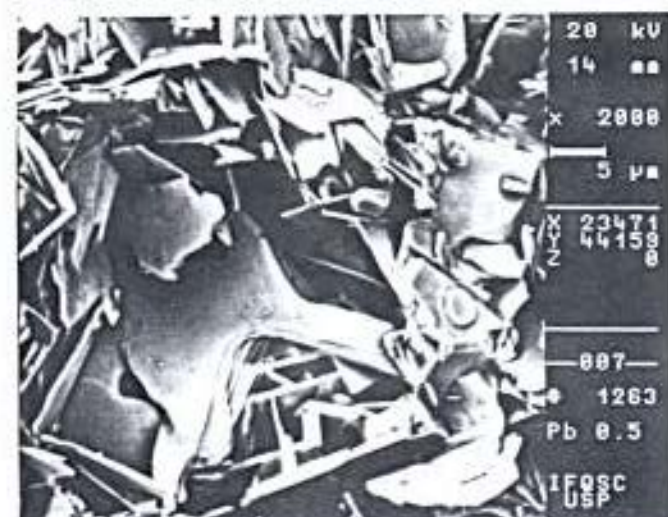
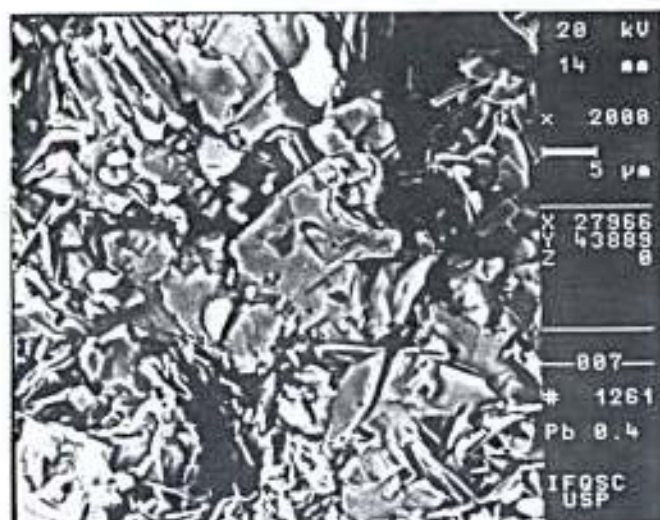
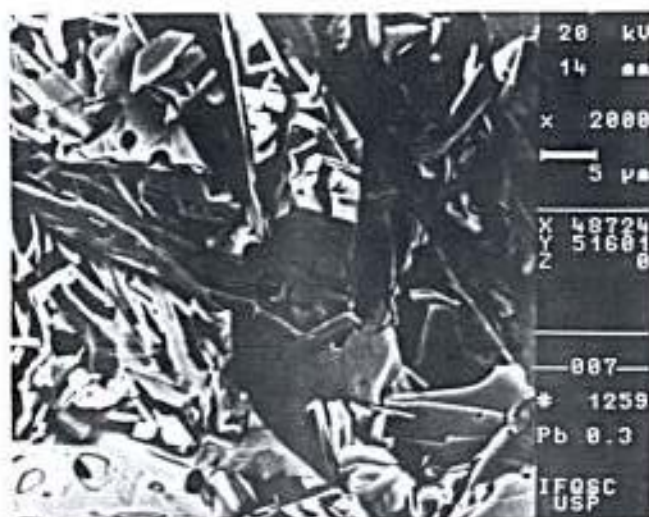


Figura 4.9: Cristais referentes à região cinza clara, observada através da microscopia eletrônica, metalizada com carbono, para amostras fraturadas com concentrações de chumbo igual a: a)  $x = 0,3$ , b)  $x = 0,4$  e c)  $x = 0,5$ .

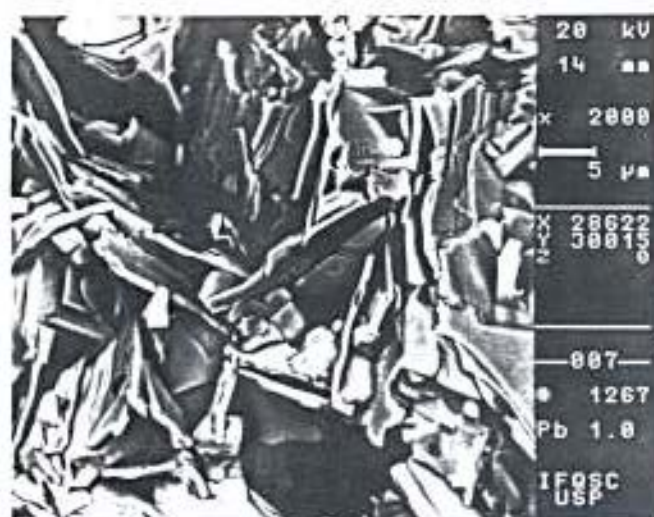
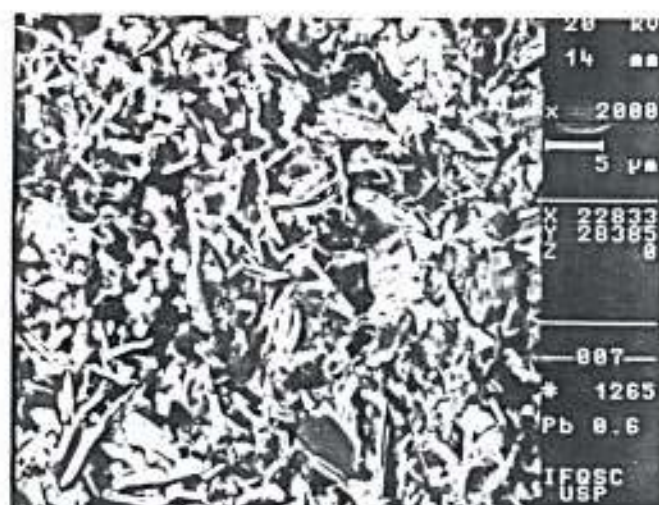


Figura 4.10: Cristais referentes à região cinza clara, observada através da microscopia eletrônica, metalizada com carbono, para amostras fraturadas com concentrações de chumbo igual a: a)  $x = 0,6$  e b)  $x = 1,0$ .

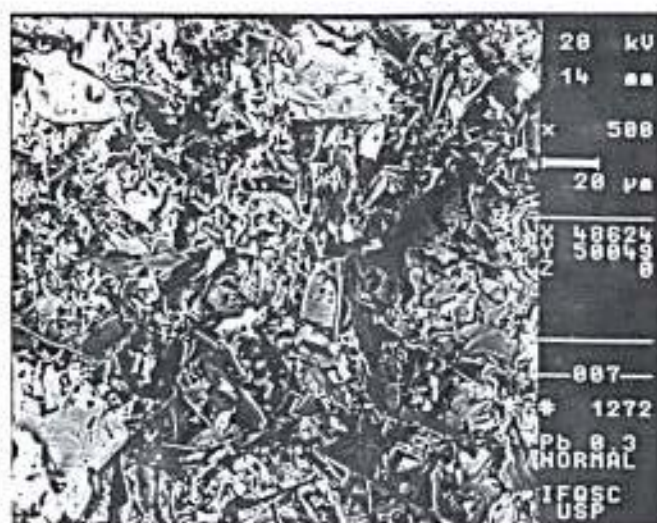


Figura 4.11: Cristais referentes à região clara, observada através da microscopia eletrônica, metalizada com carbono, para a amostra fraturada com concentração de chumbo  $x = 0,3$ .

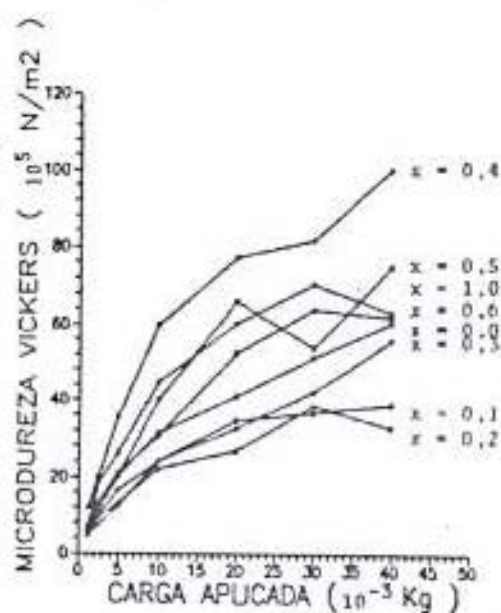


Figura 4.12: Microdureza Vickers em função da carga aplicada, para amostras com polimento.



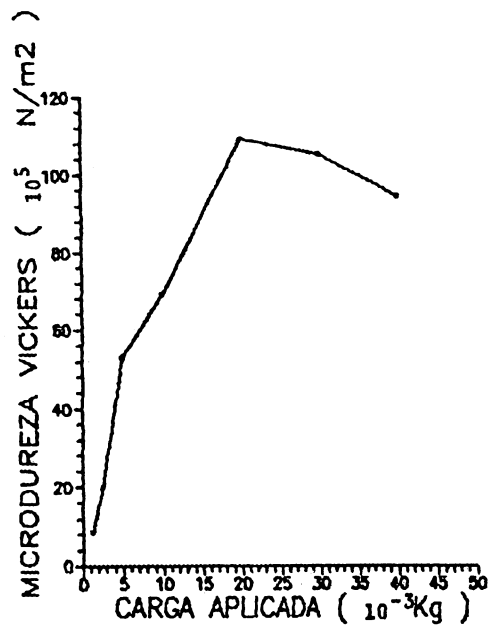


Figura 4.13: Microdureza Vickers em função da carga aplicada para a amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ , sem polimento.

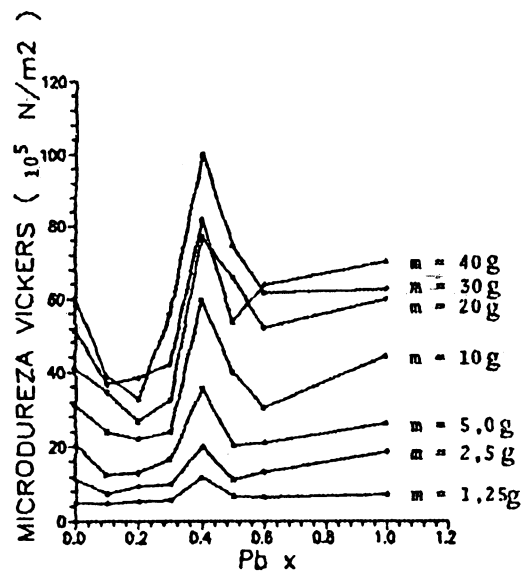


Figura 4.14: Microdureza Vickers em função da concentração de chumbo.

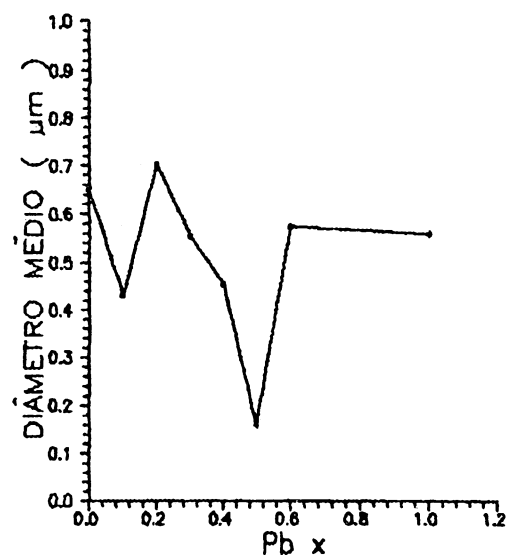


Figura 4.15: *Diâmetro médio de poros em função da concentração de chumbo.*

## 4.4 POROSIDADE

Medindo-se a porosidade, obtiveram-se informações sobre o diâmetro médio, a frequência de volume de poros e o intervalo em que 80% dos poros se encontram.

Quanto ao diâmetro médio, a sua curva em função da concentração de chumbo pode ser vista no gráfico da figura 4.15. Neste, a amostra com concentração de chumbo  $x = 0,2$  possui o maior diâmetro médio do poro (em torno de  $0,7 \mu\text{m}$ ) e a amostra com concentração de chumbo  $x = 0,5$  possui o menor diâmetro médio (em torno de  $0,16 \mu\text{m}$ ).

Na determinação da frequência de volume de poros, mostrado no gráfico da figura 4.16, há oito curvas, uma para cada concentração de chumbo. Observa-se destas curvas, que a amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$  apresenta o maior pico para poros com diâmetro da ordem de  $0,5 \mu\text{m}$ , em relação às demais amostras.

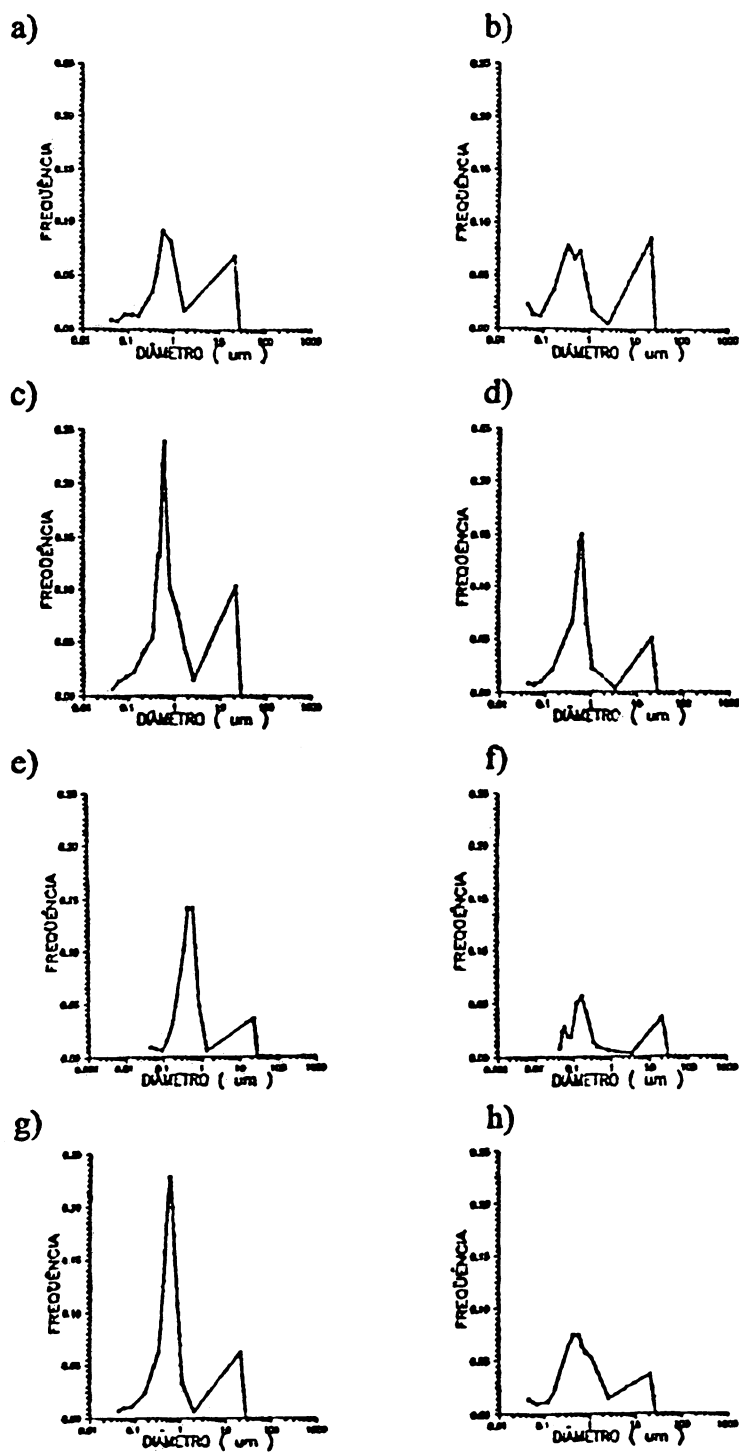


Figura 4.16: *Freqüência de volume de poros em função do diâmetro do poro para amostras com concentração de chumbo: a)  $x = 0,0$ , b)  $x = 0,1$ , c)  $x = 0,2$ , d)  $x = 0,3$ , e)  $x = 0,4$ , f)  $x = 0,5$ , g)  $x = 0,6$  e h)  $x = 1,0$ .*

Na tabela 4.1, há o intervalo em que se encontram 80% dos poros, na qual se vê que, na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ , esta faixa apresenta-se mais estreita em relação às demais amostras, indicando que o volume de cada poro diminuiu drasticamente nesta concentração, e que talvez o volume total de poros foi provavelmente bastante reduzido durante o processo de sinterização.

CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO	INTERVALO ( $\mu\text{m}$ )
0,0	0,18 a 1,75
0,1	0,12 a 2,19
0,2	0,19 a 2,30
0,3	0,16 a 1,75
0,4	0,19 a 0,79
0,5	0,08 a 5,80
0,6	0,21 a 1,25
1,0	0,17 a 3,12

Tabela 4.1: *Intervalo em que se encontram 80% dos poros para as diferentes concentrações de chumbo.*

## 4.5 ATAQUE QUÍMICO E CHOQUE TÉRMICO

Com o objetivo de revelar contornos de grão, atacou-se quimicamente as amostras utilizando solução citada anteriormente. Nas fotografias da figura 4.17, há amostras atacadas com concentração de chumbo  $x = 0,0$ ,  $x = 0,4$  e  $x = 1,0$ . Destas fotografias, obtidas através da microscopia eletrônica, observou-se que cada amostra reagiu diferentemente perante o ataque químico. Uma película foi formada em cima de cada amostra, com diâmetros dos mais variados. Este diâmetro diminuiu com a adição do chumbo, até que na amostra com concentração de chumbo  $x = 1,0$  não houvesse praticamente reação. Foi possível ver, também, que esta película não seguia nenhuma estrutura da amostra, como, por exemplo, contornos de grãos.

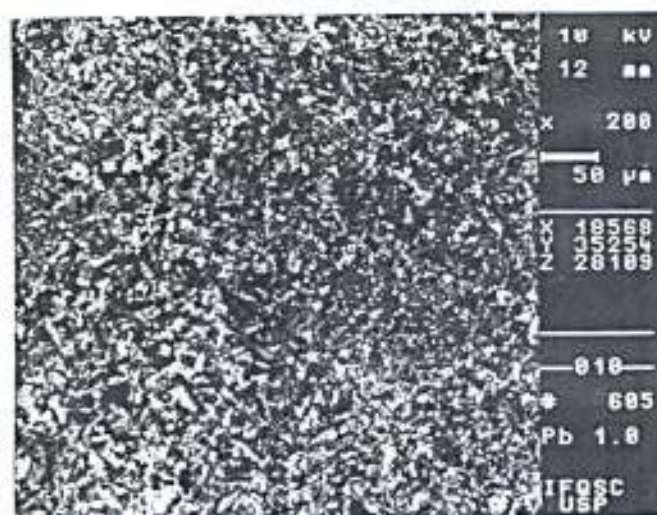
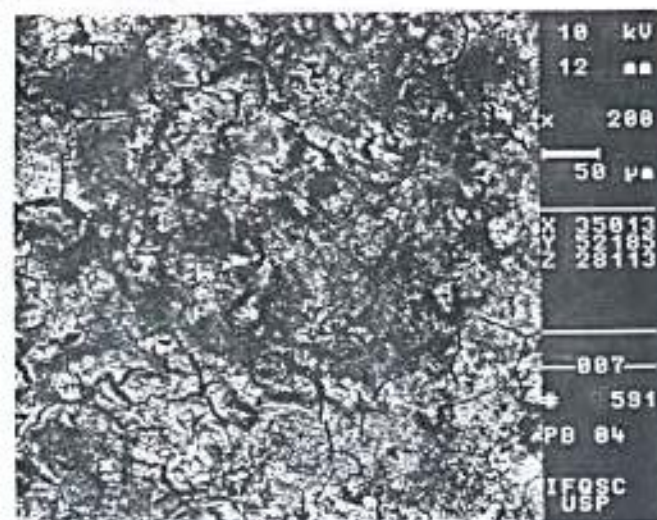
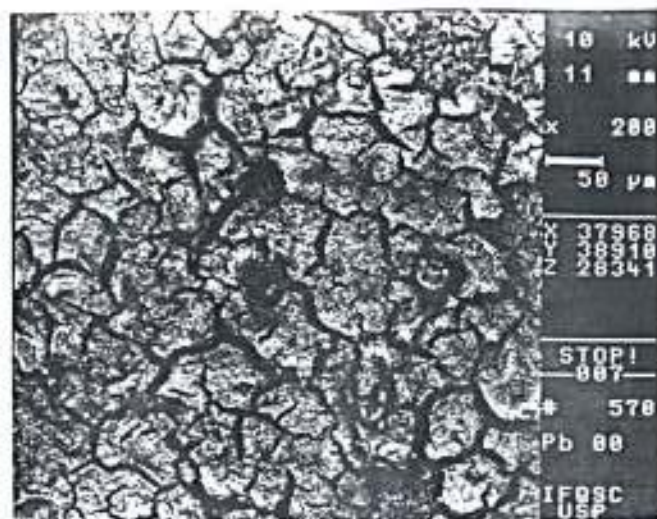


Figura 4.17: Regiões atacadas quimicamente nas amostras com concentração de chumbo: a)  $x = 0,0$ , b)  $x = 0,4$  e c)  $x = 1,0$ .



Figura 4.18: *Região com propriedades birrefringentes após realizado o choque térmico.*

Durante o ataque químico nas amostras, notou-se, também, que na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,2$  as regiões com propriedades birrefringentes eram muito mais solúveis que as outras regiões. Com apenas 30 segundos de ataque, já era possível observar que estas regiões eram completamente removidas da superfície exposta.

Com relação ao choque térmico, foi possível notar que na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,3$ , após o choque térmico, conforme figura 4.18, as regiões com propriedades birrefringentes tinham o seu tamanho significativamente aumentado. Quando um segundo choque térmico era realizado, não se observava mais o aumento desta fase.

## 4.6 ANÁLISE QUALITATIVA ( EDAX )

Com o objetivo de analisar a composição química das regiões, nas cerâmicas supercondutoras com base em Bi-Sr-Ca-Cu-O, examinadas com o uso da mi-

croscopia ótica e eletrônica, utilizou-se microscopia eletrônica com EDAX. Este foi realizado em diversas regiões, possibilitando, assim, através dos espectros obtidos, saber qualitativamente os elementos químicos que estão presentes nestas regiões.

#### **4.6.1 REGIÃO CINZA CLARA**

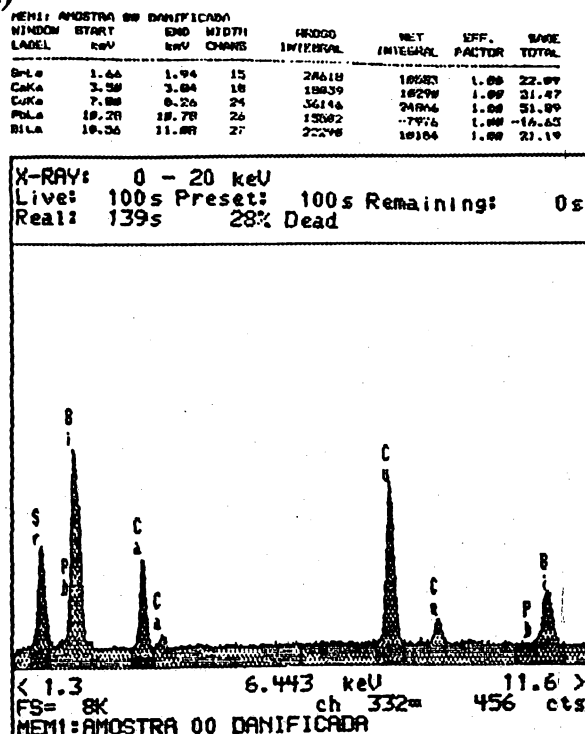
As fotografias da figura 4.5 mostram que além das regiões preta e cinza escura existe uma região muito maior, cinza clara, que compõe a maior parte da amostra. De acordo com o EDAX, análise qualitativa, realizado dentro desta região, notou-se que todos os elementos estão presentes, os quais são: Sr, Ca, Cu, Pb e Bi. Observou-se, também, que o chumbo apresenta-se com média ponderada negativa nas amostras com concentrações de chumbo  $x = 0,0$ ,  $x = 0,1$ ,  $x = 0,2$ ,  $x = 0,3$ ,  $x = 0,4$ ,  $x = 0,5$  e  $x = 0,6$ , indicando a baixa concentração. Já na amostra com concentração de chumbo  $x = 1,0$ , essa média ponderada apresenta-se em valores positivos, mostrando que a concentração de chumbo atinge um valor considerável.

Na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,0$ , na região cinza clara, através da análise qualitativa, foi possível ver que a região rugosa e a lisa não apresentam a mesma composição química, conforme os espectros e as análises qualitativas da figura 4.19.

#### **4.6.2 REGIÃO PRETA E CINZA ESCURA**

Com relação às regiões preta e cinza escura, citadas anteriormente, presentes em todas as amostras, mas em maior quantidade e tamanho na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,2$ , tem-se, através da análise qualitativa, que estas regiões possuem os seguintes elementos. Na região preta, de acordo com o espectro da figura 4.20, estão presentes principalmente o cálcio e o

a)



b)

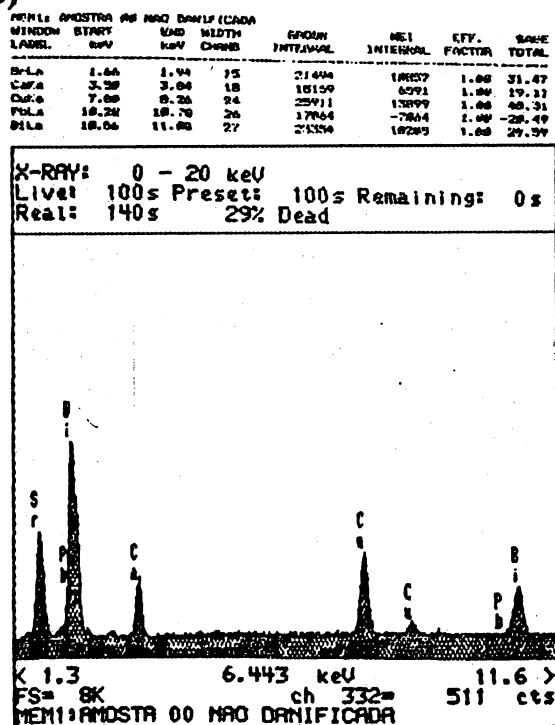


Figura 4.19: Espectros e análises qualitativa das regiões: a) rugosa e b) lisa na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,0$ .



cobre. Na região cinza escura, através do espectro da figura 4.21, que os elementos são o estrôncio, o cálcio e o cobre.

Nas demais amostras, estas duas regiões passam a apresentar os três elementos, mas sempre em concentrações diferentes, ou seja, variando de amostra para amostra. Um outro aspecto interessante desta região preta é que, na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ , como dito antes, tem-se praticamente somente a região preta, que é bastante dispersa, e com tamanho bastante reduzido. Através do EDAX, observou-se que nesta amostra, essa fase apresenta somente o cobre, conforme espectro da figura 4.22.

#### **4.6.3 REGIÕES DA AMOSTRA COM CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO $x = 0,4$ - METALIZADA**

As amostras foram fraturadas, metalizadas e observadas em microscopia eletrônica com grandes aumentos, conforme fotografias das figuras 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10. Fazendo EDAX, em cristais da região preta ( com concentração de chumbo  $x = 0,4$  - metalizada ), notou-se que esta região possui basicamente cobre, conforme espectro da figura 4.23, confirmando os resultados obtidos do espectro da figura 4.22. Com relação à região maior, cinza clara, foi possível ver os cristais desta região, conforme fotografias das figuras 4.8, 4.9 e 4.10. De acordo com o espectro da figura 4.24, realizado em um dos cristais da região cinza clara, da amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$  metalizada, observou-se que este cristal possui todos os elementos.

#### **4.6.4 PELÍCULAS**

Com o objetivo de analisar a composição química das películas surgidas com o ataque químico, realizou-se EDAX na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,1$  em uma das películas. O espectro da figura 4.25 mostra,

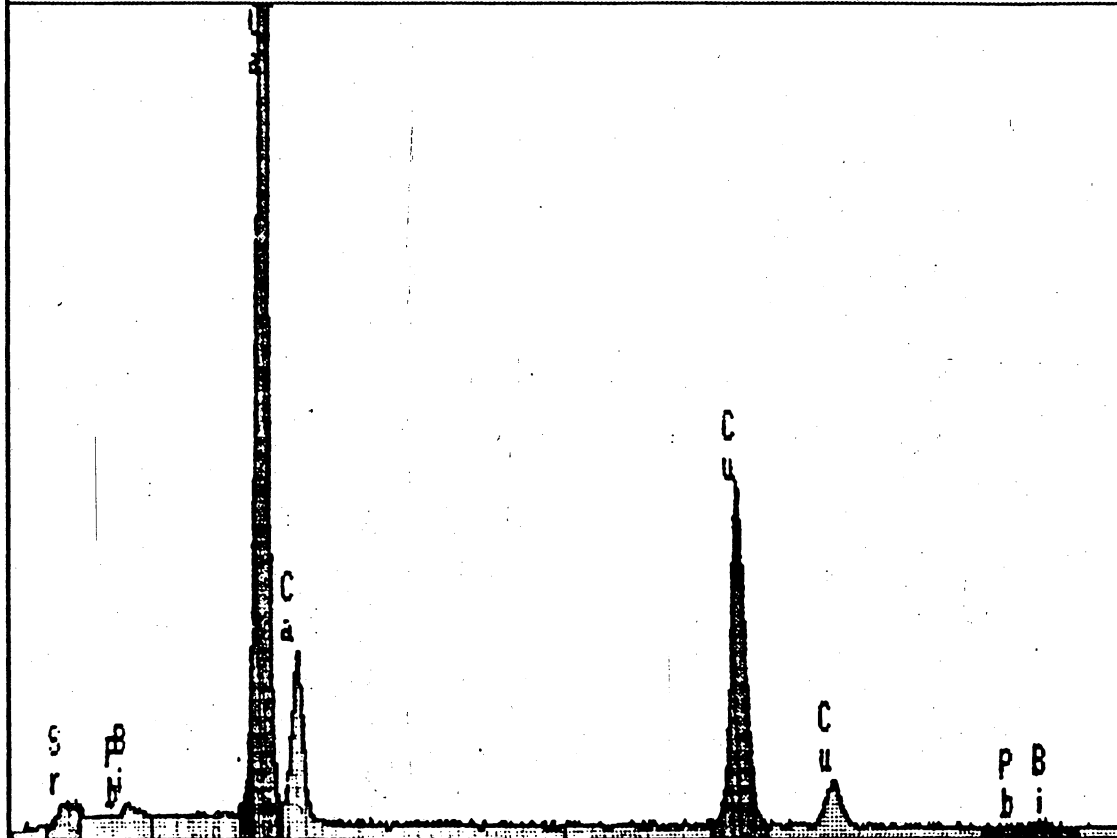
MEM1: AMOSTRA 02 PRETA

WINDOW LABEL	START keV	END keV	WIDTH CHANS	GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	%AGE TOTAL
SrLa	1.56	1.94	15	5341	946	1.00	.84
CaKa	3.50	3.94	18	92050	83510	1.00	73.98
CuKa	7.90	8.26	24	33417	28113	1.00	24.90
PbLa	10.28	10.78	26	5047	133	1.00	.12
BiLa	10.56	11.08	27	5328	185	1.00	.16

X-RAY: 0 - 20 keV

Live: 100s Preset: 100s Remaining: 0s

Real: 125s 20% Dead



< 1.3 6.443 keV 11.6 >  
 FS= 8K ch 332= 212 cts  
 MEM1: AMOSTRA 02 PRETA

Figura 4.20: Espectro e análise qualitativa da região preta na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,2$ .

MEM1: AMOSTRA 02 ESCURA (GRAO)							
WINDOW LABEL	START keV	END keV	WIDTH CHANS	GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	%AGE TOTAL
SrLa	1.65	1.94	15	24616	14964	1.00	16.03
CaKa	3.50	3.84	18	24918	16197	1.00	17.35
CuKa	7.80	8.26	24	72914	61922	1.00	66.33
PbLa	10.28	10.78	26	11308	-743	1.00	-0.80
BiLa	10.56	11.08	27	12338	1012	1.00	1.08

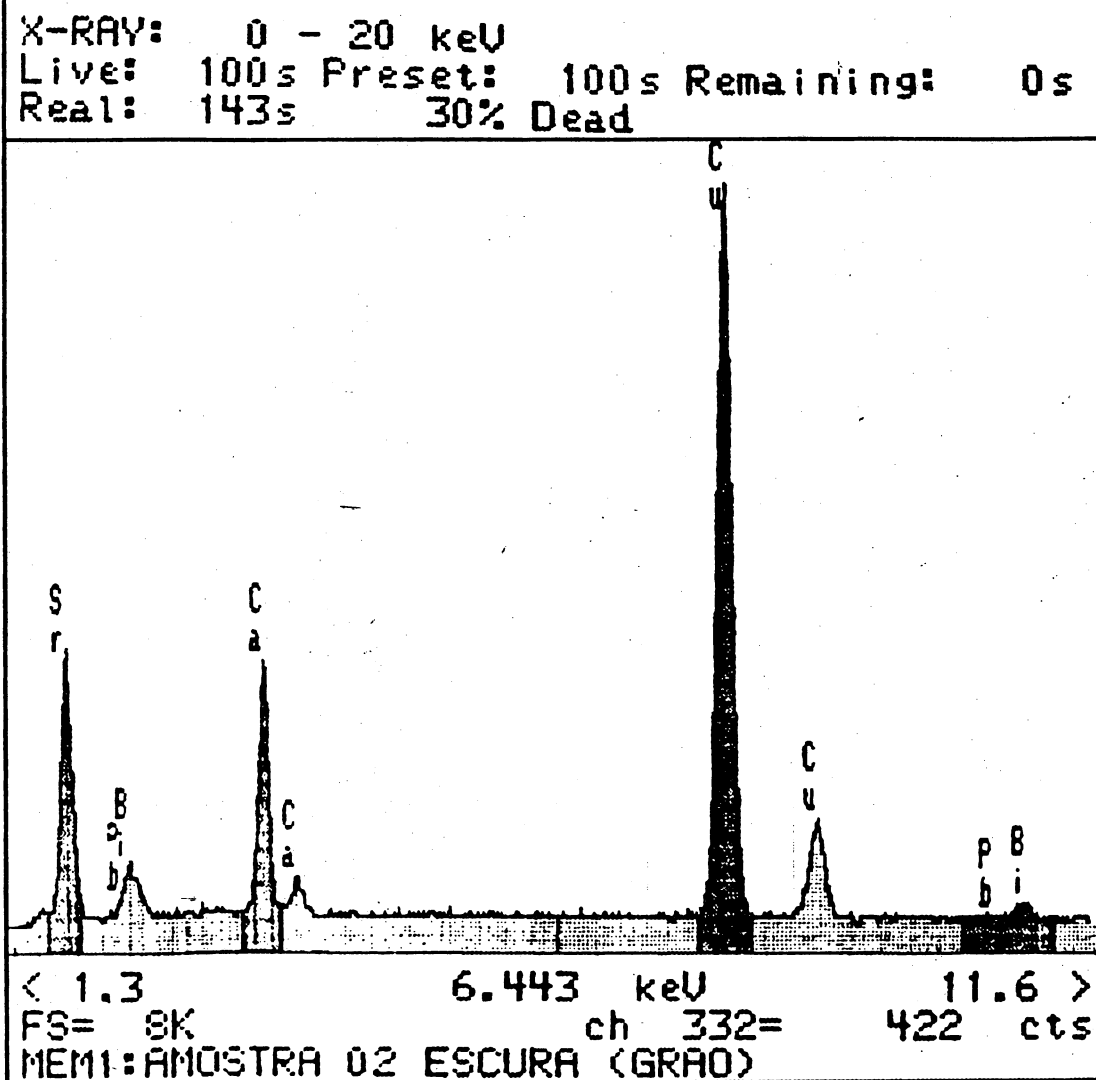


Figura 4.21: Espectro e análise qualitativa da região cinza escura na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,2$ .

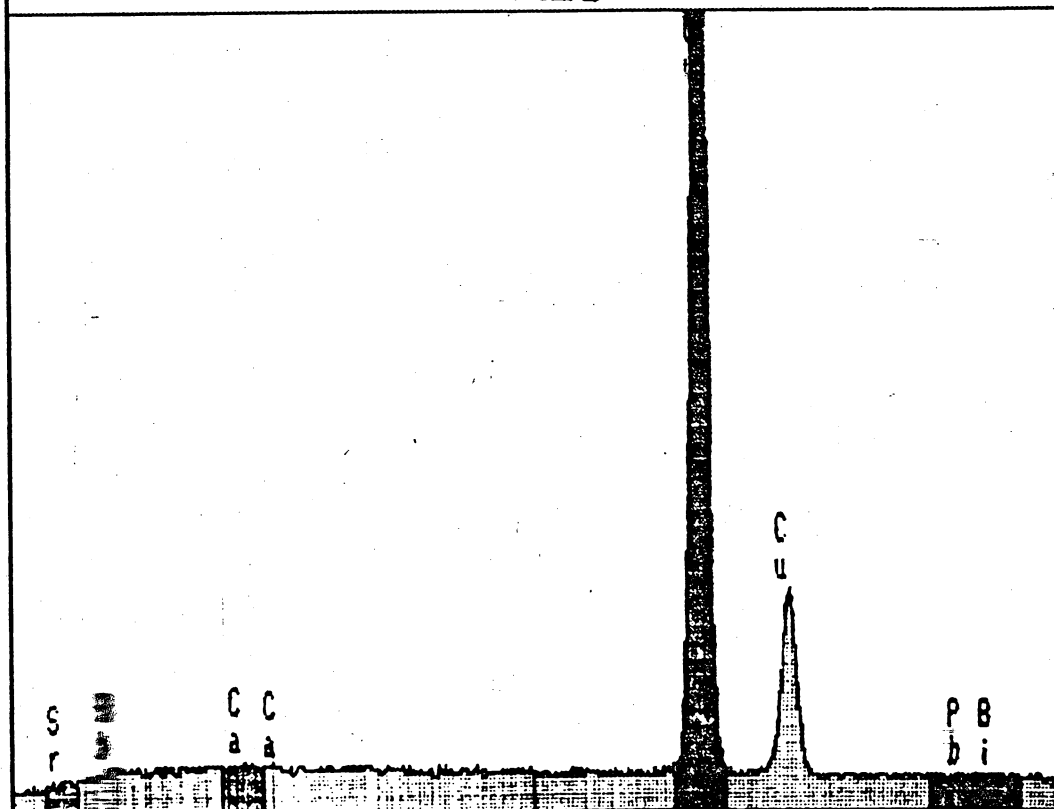
MEMI: AMOSTRA 04 ESCURA

WINDOW LABEL	START keV	END keV	WIDTH CHANS	GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	%AGE TOTAL
SrLa	1.66	1.94	15	5706	231	1.00	.19
CaKa	3.50	3.84	18	9800	539	1.00	.40
CuKa	7.80	8.26	24	136862	123734	1.00	99.47
PbLa	10.28	10.78	26	10417	82	1.00	.07
BiLa	10.56	11.08	27	10999	-193	1.00	-.15

X-RAY: 0 - 20 keV

Live: 100s Preset: 100s Remaining: 0s

Real: 141s 29% Dead



< 1.3 6.443 keV 11.6 >

FS= 8K ch 332= 466 cts

MEMI=AMOSTRA 04 ESCURA

Figura 4.22: Espectro e análise qualitativa da região preta na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ .

MEM1: AMOSTRA 04 PRETA (MET)							
WINDOW LABEL	START keV	END keV	WIDTH CHANS	GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	%AGE TOTAL
SrLa	1.66	1.94	15.	6450	-90	1.00	-.31
CaKa	3.50	3.84	18	7334	125	1.00	.43
CuKa	7.80	8.26	24	41050	28366	1.00	97.52
PbLa	10.28	10.78	26	14423	539	1.00	1.85
BiLa	10.56	11.08	27	15226	147	1.00	.50

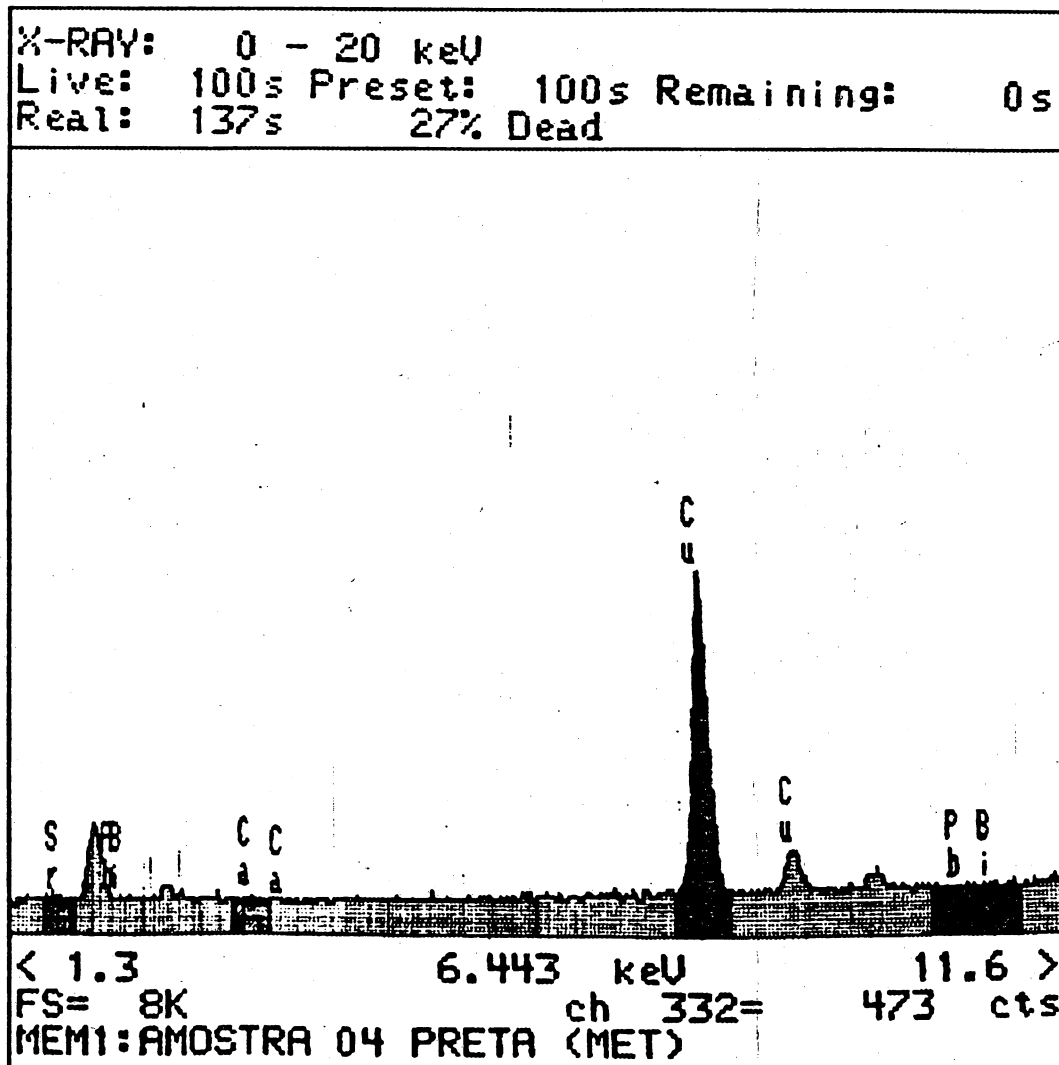
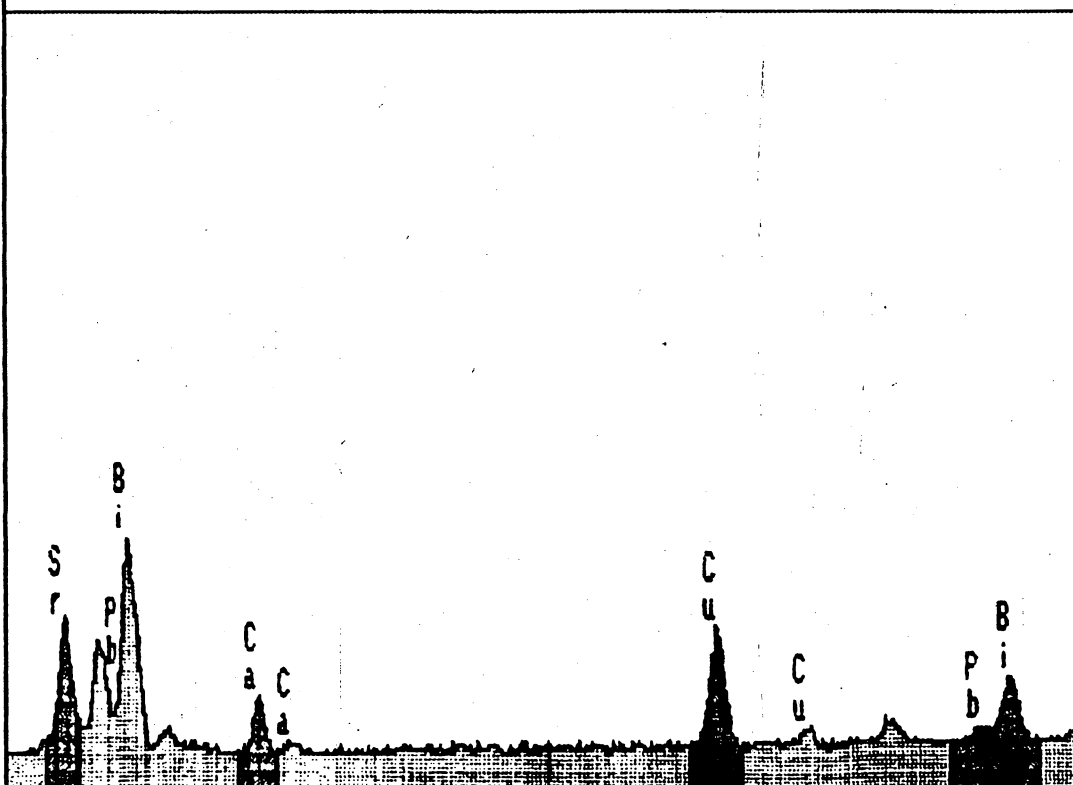


Figura 4.23: Espectro e análise qualitativa de um dos cristais da região preta na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$  metalizada.

MEM1: AMOSTRA 04 CLARA (MET)							
WINDOW LABEL	START keV	END keV	WIDTH CHANS	GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	%AGE TOTAL
SrLa	1.66	1.94	15	17347	6960	1.00	29.81
CaKa	3.50	3.84	18	11666	4088	1.00	17.51
CuKa	7.80	8.26	24	22686	10398	1.00	44.54
PbLa	10.28	10.78	26	17432	-3069	1.00	-13.14
BiLa	10.56	11.08	27	21657	4971	1.00	21.29

X-RAY: 0 - 20 keV  
 Live: 100s Preset: 100s Remaining: 0s  
 Real: 140s 29% Dead



< 1.3                      6.443 keV                      11.6 >  
 FS= 8K                      ch 332=                      525 cts  
 MEM1: AMOSTRA 04 CLARA (MET)

Figura 4.24: Espectro e análise qualitativa da região cinza clara de um dos cristais da amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ .

qualitativamente, que todos os elementos estão presentes e que nenhum elemento estranho como por exemplo da solução foi encontrado. Notou-se, também, que a composição química das películas varia de amostra para amostra.

MEM1: AMOSTRA 01 (PLACA)							
WINDOW LABEL	START keV	END keV	WIDTH CHANS	GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	%AGE TOTAL
SrLa	1.45	1.94	15	13547	4182	1.00	21.56
CaLa	3.50	3.84	18	12098	3791	1.00	19.54
CuLa	7.80	9.26	24	21216	8328	1.00	42.92
PbLa	10.20	10.78	26	19179	-7198	1.00	-37.10
BiLa	10.55	11.08	27	25107	10299	1.00	53.08

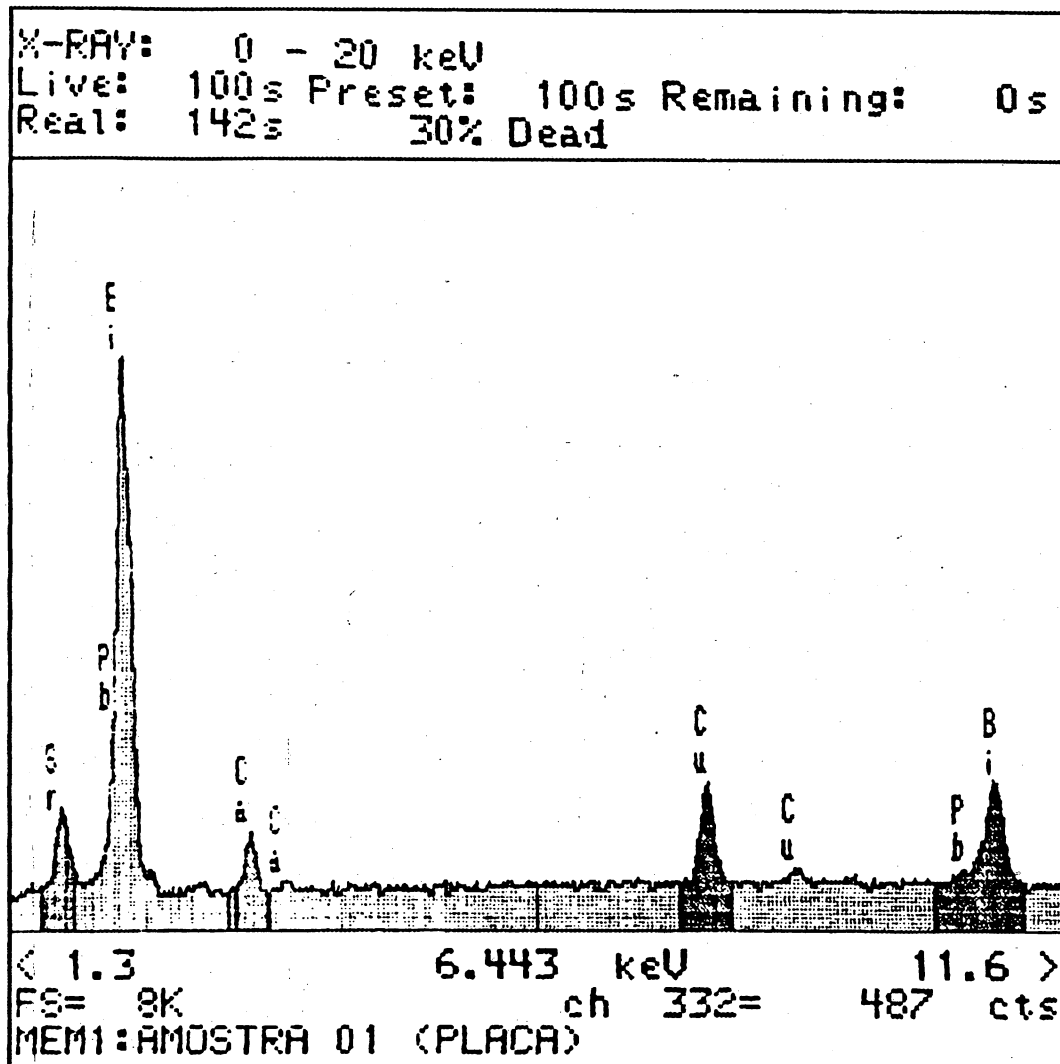


Figura 4.25: Espectro e análise qualitativa em uma das películas da região cinza clara na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,1$ .



# Capítulo 5

## DISCUSSÃO

### 5.1 SUSCEPTIBILIDADE

Do gráfico da figura 4.1, foi possível observar que a substituição do bismuto pelo chumbo na base Bi-Sr-Ca-Cu-O fez com que a temperatura na qual a exclusão de fluxo se inicia, da fase de alta- $T_c$ , diminuísse de aproximadamente 105 K, na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,0$ , até 104 K, na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,2$ . Adicionando mais chumbo, a temperatura de exclusão de fluxo aumentou, atingindo o seu máximo ( 105 K ) na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ . A partir desta concentração, ao ser aumentado ainda mais o teor de chumbo, notou-se que a temperatura de exclusão diminuiu até 100 K na amostra com concentração de chumbo  $x = 1,0$ . Destes resultados, observou-se que a presença do chumbo alterou a temperatura de exclusão, e que esta mostrou o seu máximo na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ . Da literatura científica, sabe-se que a temperatura na qual o campo começa a ser excluído (  $T_c$  ) fornece uma informação da qualidade do material. Ou seja, amostras que começam a excluir fluxo numa temperatura mais alta, em relação às demais, possuem uma qualidade melhor, existindo menos regiões onde as linhas de campo podem ser presas ( como, por exemplo, poros em materiais policristalinos ).

Estes resultados se mostraram compatíveis com os da literatura cien-

tífica [13,18,20,21,34], em especial com a referência [13], que mostra que a temperatura de resistência zero é mínima ( em torno de 107 K ) quando  $x$  assume valores entre 0,3 e 0,5, nesta mesma base e na mesma proporção estequiométrica, conforme gráfico da figura 1.3. Ainda observando os resultados da referência [13], em especial o da amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ , é possível perceber do gráfico da susceptibilidade em função da temperatura, que a temperatura de exclusão de fluxo da fase de alta- $T_c$  está também em torno de 105 K, mostrando, assim, que a temperatura de exclusão de fluxo da fase de alta- $T_c$  parece não depender do tempo de cozimento, já que as amostras desse estudo permaneceram durante aproximadamente 170 horas no forno, enquanto as da referência [13] permaneceram apenas 80 horas.

Com relação ao tamanho do sinal magnético, pode-se obter através da figura 4.2 algumas conclusões. Com a substituição do bismuto pelo chumbo, a intensidade do sinal magnético da fase de alta- $T_c$  diminuiu, em relação à amostra com concentração de chumbo  $x = 0,0$ . Adicionando mais chumbo, o sinal aumentou até que atingisse o seu máximo na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ . Quando novamente se introduziu mais chumbo, o sinal voltou a diminuir até a concentração de chumbo  $x = 0,6$ , mostrando uma certa simetria ( em relação ao tamanho do sinal ) em torno da amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ . Para se poder comparar os sinais magnéticos, deve-se levar em conta que na medida da susceptibilidade as amostras possuíam a mesma geometria e foram colocadas no interior da bobina com a mesma orientação, mas tinham aproximadamente a mesma massa. Logo, o fato de o sinal aumentar até a concentração de chumbo  $x = 0,4$  e então diminuir, não fornece informação suficiente sobre a quantidade de material que está transicionando, já que não se sabe qual o volume da amostra que está expelindo o fluxo. Porém, tem-se outra evidência, obtida por esse trabalho através da microscopia ótica, conforme será discutida na próxima seção, que mostra claramente que há um aumento da fase clara e que ela atinge o seu máximo na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ .

Cabe ainda salientar que estes resultados vêm de encontro com os da literatura científica. Conforme referências [12,11,19,35], a introdução do chumbo na base Bi-Sr-Ca-Cu-O, juntamente com sinterização de tempo prolongado, faz promover o crescimento da fase de alta- $T_c$  em relação à de

baixa- $T_c$ , além de otimizar a temperatura de queima para produzir a fase de alta- $T_c$ , abaixando de  $875^\circ\text{C}$  ( em amostras sem chumbo ) para  $860^\circ\text{C}$  ( em amostras com chumbo ). Através do raio X, foi observado [11] também que a proporção da fase de alta- $T_c$  em relação à fase de baixa- $T_c$ , para determinadas concentrações de chumbo, atinge a proporção de 9/1.

Das amostras com concentrações de chumbo  $x = 0,1$  a  $x = 0,6$ , foi possível perceber também, através da figura 4.2, que aumentando o teor de chumbo até a concentração  $x = 0,4$  diminuiu a faixa de temperatura em que a transição ocorreu, ficando este efeito bem evidenciado na amostra com concentração  $x = 0,4$ . Adicionando mais chumbo, até que a concentração  $x = 0,6$  fosse atingida, a faixa voltou a aumentar, demonstrando, assim, conforme seção 2.2.1, que a introdução do chumbo melhora a qualidade da fase supercondutora de alta- $T_c$ , e que na concentração  $x = 0,4$  esta qualidade é melhor em relação às demais amostras.

Na amostra com concentração de  $x = 1,0$ , tem-se, na faixa de temperatura medida, a presença de duas fases em que uma é de alta- $T_c$  ( em torno de 105 K ) e uma outra com temperatura crítica em torno de 95 K. Tem-se, então, que a substituição do bismuto pelo chumbo, nesta proporção, na base Bi-Sr-Ca-Cu-O, promove o crescimento desta fase com temperatura crítica da ordem de 95 K. Conforme os resultados da referência [13], foi percebida a presença desta fase nas amostras com concentrações de chumbo  $x = 0,2$ ,  $x = 0,4$  e  $x = 0,6$  e que mudanças no tratamento térmico fizeram esta transição desaparecer. Logo, pode-se concluir que não apenas a mudança no tratamento mas também a introdução do chumbo promove o crescimento desta fase com temperatura em torno de 95 K.

Como o objetivo desse estudo em relação à susceptibilidade era o de caracterizar as amostras, conforme descrito no capítulo 1, os resultados desta seção mostraram claramente que estas são supercondutoras e que estão de acordo com as amostras sinterizadas por outros trabalhos.

## 5.2 FASES PRESENTES

Com a microscopia ótica foi possível perceber, conforme fotografias da figura 4.3, três regiões importantes: região clara, região escura e uma região com propriedades birrefringentes. A região escura, mais presente nas amostras com concentrações de chumbo  $x = 0,0$  e  $x = 1,0$  diminuiu em tamanho com a substituição do bismuto pelo chumbo, atingindo o seu mínimo na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ . Observou-se, também, que a região escura apresenta-se com maior profundidade, a qual acreditamos que esta foi obtida durante o polimento, já que duas fases com dureza diferentes obterão profundidades diferentes durante este. Logo, pode-se concluir que a região clara tem uma dureza maior do que a região escura. Na microscopia eletrônica, a região observada de maior tamanho foi a região cinza clara, que compõe a maior parte da amostra, não sendo possível identificar as mesmas regiões que foram observadas na microscopia ótica. Apenas na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,0$  foi possível identificar, com o uso da microscopia eletrônica, dentro desta região maior, duas regiões distintas, rugosa e lisa. Logo, as regiões clara e escura possuem aproximadamente a mesma composição química, já que não foram observadas através da microscopia eletrônica, no modo retroespalhamento. Foi realizado, então, EDAX, análise qualitativa, na região cinza clara e nas regiões rugosa e lisa. Na primeira notou-se que todos os elementos estavam presentes. Nas regiões rugosa e lisa, da amostra com concentração de chumbo  $x = 0,0$ , o EDAX mostrou que elas apresentam todos os elementos químicos também, mas em proporções diferentes, conforme os resultados observados nos espectros da figura 4.19.

Statt et al. [12] estudaram óxidos com base em Bi-Sr-Ca-Cu-O usando chumbo como dopante; estes pesquisadores, utilizando microscopia ótica e eletrônica com EDX, identificaram duas fases, uma clara e outra escura. Através do EDX, determinaram que a composição média da fase escura era  $\text{Bi}_{0,03}\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,9}\text{Cu}_{2,0}$ , sendo que esta fase era muito similar à fase  $\text{Sr}_{0,4}\text{Ca}_{0,6}\text{Cu}_{1,75}\text{O}_3$  detectada por Hazen [6], a qual é conhecida por ser um isolante. Como a fase escura continha apenas alguns traços de Bi e Pb, eles atribuíram que a maior parte do chumbo estaria na fase clara. Com relação a esta fase, que formava a maior parte do volume da amostra, observaram que a fase

escura apresentava-se como inclusões isoladas, a qual correspondia a 5-10 por cento do volume total da amostra. De acordo com Hazen também, a supercondutividade é associada à fase clara. Segundo Statt et al., através de estudos com raio X, realizados na região clara, perceberam que amostras dopadas com chumbo apresentavam a presença das fases 2212 (baixa- $T_c$ ) e 2223 (alta- $T_c$ ) mas, a fase 2223 em abundância em relação as amostras livres de chumbo, a qual eram predominantemente 2212.

De acordo com o presente estudo, foi possível verificar como a introdução do chumbo alterou a presença das fases, em particular a fase com propriedades isolantes. Pode-se concluir que a região com propriedades isolantes encontra-se dentro destas amostras, não apenas como algumas inclusões, mas ela constitui de fato uma outra fase e que em algumas concentrações chega a atingir um volume de aproximadamente 50 por cento da amostra, conforme observado através das fotografias da figura 4.3. Conclui-se, também, que o aumento do sinal da fase de alta- $T_c$  deve-se ao aumento da fase clara, observado com a microscopia ótica ( com propriedades supercondutoras ) e a diminuição da fase escura ( com propriedades isolantes ).

As regiões com propriedades birrefringentes podem ser visualizadas através da microscopia ótica com luz polarizada, conforme fotografia da figura 4.4, principalmente na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,2$ , nas suas diversas cores. Os resultados deste estudo mostram que as regiões com propriedades birrefringentes encontram-se em maior proporção na amostra com concentração de chumbo igual a  $x = 0,2$ . A amostra com concentração de chumbo  $x = 0,2$ , observada através da microscopia eletrônica, mostra que, além da região cinza clara, duas regiões estavam presentes, uma preta e outra cinza escura, conforme fotografia da figura 4.6. Através do EDAX realizado nestas regiões, espectros da figura 4.20 e 4.21, foi possível perceber que a região cinza escura possui principalmente cobre, cálcio e estrôncio, enquanto a preta apenas cobre e cálcio, com exceção da amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ , nesta, a região preta apresenta somente o cobre. Fraturando e metalizando a amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ , observou-se o cristal referente à região preta, conforme fotografia da figura 4.7. Realizando EDAX neste cristal, confirmou-se que o mesmo possui apenas cobre, conforme espectro da figura 4.22. Cristais com propriedades birrefringentes foram também observados por Hazen [6], em sistemas com base em Bi-Sr-Ca-

Cu-O na identificação das fases. Através da micro-análise, eles concluíram que a composição média era  $(\text{Ca}_{0,92}\text{Sr}_{0,08})_2(\text{Cu}_{0,96}\text{Bi}_{0,03})\text{O}_3$ . Por meio de estudos de raio X, eles acharam que o cristal tinha uma simetria ortorrômbica com parâmetros de rede  $a = 12,234 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,777 \text{ \AA}$  e  $c = 3,257 \text{ \AA}$ . Isto leva a supor que estes devam ser cristais de calcita e que as diversas cores apresentadas nestas regiões com propriedades birrefringentes são atribuídas a diferentes orientações.

Fraturando e metalizando as amostras com as diversas concentrações de chumbo, foi possível perceber, através da microscopia eletrônica, os cristais referentes à região maior, a cinza clara. As fotografias das figuras 4.8, 4.9 e 4.10 mostram a forma de crescimento, bem como a variação em tamanho de amostra para amostra. Destas, notou-se que não houve nenhuma mudança apreciável referente ao tamanho do cristal, com relação a amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ . Nestas fotografias, também não foram encontradas regiões com cristais com cores ou morfologias diferentes, não sendo portanto possível identificar qualquer cristal referente à região escura obtida na microscopia ótica. EDAX realizado nestes cristais, na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ , da região cinza clara, conforme espectro da figura 4.24, confirmou novamente que além de todos os elementos estarem presentes, o chumbo apresenta-se em pequena proporção. Além disso, também é possível perceber que apenas na amostra com concentração de chumbo  $x = 1,0$ , o chumbo começa a apresentar valores positivos referente à composição, mostrando que nesta proporção ele atinge valores consideráveis em relação à concentração.

### 5.3 MICRODUREZA VICKERS

Do gráfico da figura 4.12, tem-se oito curvas relacionando a microdureza Vickers em função da carga aplicada. Dessas, observou-se que a microdureza Vickers aumenta com a carga aplicada, independente da concentração de chumbo, com exceção da amostra com concentração de chumbo  $x = 0,5$ , na qual houve uma variação não esperada para a carga de 30 g. Traba-

lhos [15] realizados em cristais e policristais de  $\text{Bi}_2\text{Ca}_1\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$ , mostraram o contrário, ou seja, que a microdureza Vickers diminuiu com a carga aplicada, conforme figura 1.4. Como as amostras deste estudo foram polidas, conforme descrito no procedimento experimental, acreditou-se que talvez o polimento pudesse ter alterado a superfície, mas, medidas de microdureza Vickers realizadas na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ , sem polimento, apresentadas no gráfico da figura 4.13, mostraram que o aspecto e a faixa de valores da microdureza Vickers permaneceu a mesma, revelando, então, que o polimento não alterou a microdureza Vickers.

Tem-se ainda a dizer que não foi notada a presença de fraturas em torno das identações realizadas neste laboratório, independente da concentração de chumbo e da carga aplicada, mostrando, assim, o caráter dúctil destas amostras. Também não foram observadas em cristais e policristais de  $\text{Bi}_2\text{Ca}_1\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$  [15]. Já em cristais com base em Y-Ba-Cu, a microdureza revelou-se altamente anisotrópica com o aparecimento de fraturas em planos específicos [36].

Com relação à faixa de valores da microdureza Vickers obtida nestas amostras, em todas as concentrações de chumbo, as figuras 4.12, 4.13 e 4.14 mostram que a faixa de valores encontra-se entre 0 a  $100 \times 10^5$  Pa, enquanto as da referência [12], para cristais com e sem chumbo, mostram valores na ordem de 0 a  $100 \times 10^7$  Pa. Ou seja, duas ordens de grandeza maior e, em cristais com base em Y-Ba-Cu, a faixa de valores para a microdureza Vickers é da ordem de 0 a  $100 \times 10^8$  Pa.

Conforme gráfico da figura 4.14, observou-se as alterações produzidas pela substituição do bismuto pelo chumbo sobre a microdureza Vickers. De acordo com o gráfico, introduzindo chumbo na base Bi-Sr-Ca-Cu-O, segundo a fórmula estequiométrica citada anteriormente, a microdureza Vickers das mesmas diminuiu até a concentração de chumbo  $x = 0,2$ , mostrando que, a princípio, a introdução do chumbo nesta base diminuiu a microdureza Vickers, resultado este que concorda também com a referência [12], pois lá a introdução do chumbo também diminuía a microdureza Vickers, na mesma base Bi-Sr-Ca-Cu-O, de acordo com a fórmula estequiométrica  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ca}_1\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$  até a concentração de chumbo  $x = 0,3$ . Com a adição de mais chumbo, foi possível perceber deste trabalho, conforme gráfico da

figura 4.14, que a microdureza Vickers volta a aumentar até a concentração de chumbo  $x = 0,4$ , quando então equivale a aproximadamente duas vezes a microdureza na concentração de chumbo  $x = 0,0$ . Aumentando mais a concentração de chumbo, notou-se que a microdureza volta a diminuir até a concentração de chumbo  $x = 0,6$ , quando se mantém estável, resultados estes que independem da carga aplicada. Ou seja, fica evidente através deste trabalho que, independente da carga aplicada, a amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$  possui a maior microdureza Vickers.

Das fotografias da figura 4.3, obtidas através da microscopia ótica, vê-se que, com a adição do chumbo até a concentração  $x = 0,4$ , há um crescimento da região clara, diminuindo a mesma com a adição de mais chumbo. Na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$  esta região encontra-se na sua maior proporção em relação às demais amostras. Na medida da microdureza Vickers da amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ , está-se medindo a microdureza desta região clara, já que ela encontra-se em maior proporção. Sabe-se também, do polimento, que a região clara possui uma dureza maior do que a da região escura, já que após o polimento a região escura estava mais profunda, concordando, assim, com os resultados do gráfico da figura 4.12.

As fotografias das figuras 4.8, 4.9 e 4.10, obtidas através da microscopia eletrônica com grandes aumentos, mostram que a variação dos tamanhos dos cristais não influenciou significativamente na medida da microdureza Vickers, na concentração de chumbo  $x = 0,4$ . Pois, das medidas das diagonais das identações, de acordo com a tabela 5.1, nesta concentração, tem-se que os diâmetros destas variaram entre 20 e 45  $\mu\text{m}$ , aproximadamente, para cargas entre 1,25 e 40 g, enquanto o tamanho dos cristais era menor do que 5  $\mu\text{m}$ , mostrando que o diâmetro destes cristais são em média muito menores do que o diâmetro das identações. Nas outras concentrações, isto ficou ainda mais evidente, porque para carga de 40 g o diâmetro das identações variou entre 40 e 75  $\mu\text{m}$ , enquanto o diâmetro dos cristais chegou a 20  $\mu\text{m}$ . Desta forma, tem-se que a microdureza Vickers na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$  é maior em relação às demais amostras, com concentrações diferentes, devido ao material presente.



X	m = 1,25	m = 2,5	m = 5	m = 10	m = 20	m = 30	m = 40
0,0	d = 34,2	d = 31,8	d = 33,4	d = 38,1	d = 47,2	d = 51,6	d = 55,0
0,1	d = 34,8	d = 39,4	d = 42,7	d = 43,6	d = 51,3	d = 61,0	d = 68,5
0,2	d = 32,9	d = 35,0	d = 41,8	d = 45,4	d = 58,4	d = 59,7	d = 74,4
0,3	d = 31,5	d = 33,9	d = 37,0	d = 43,6	d = 52,9	d = 57,0	d = 57,2
0,4	d = 21,9	d = 23,9	d = 25,3	d = 27,6	d = 34,4	d = 40,9	d = 42,7
0,5	d = 29,2	d = 31,9	d = 33,5	d = 35,6	d = 37,2	d = 50,4	d = 49,4
0,6	d = 29,7	d = 29,4	d = 32,9	d = 38,7	d = 41,7	d = 46,3	d = 54,3
1,0	d = 28,3	d = 24,8	d = 29,5	d = 32,0	d = 38,9	d = 44,1	d = 53,8

Tabela 5.1: *Diagonal das indentações (d em  $\mu\text{m}$ ) em função da concentração de chumbo (x) para cargas com massas iguais a 1,25; 2,5; 5; 10; 20; 30 e 40 gramas.*

Com estes resultados, percebe-se claramente que a substituição do bismuto pelo chumbo nesta base, de acordo com a fórmula estequiométrica estudada, altera a microdureza Vickers do material. Os resultados obtidos por este estudo deixam claro que a amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$  possui a maior microdureza. Se na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$  está-se medindo a microdureza da região clara e dentro desta, conforme raio X [11] e medidas de susceptibilidade, existe praticamente somente a fase de alta  $T_c$  ( 2223 ), então está-se medindo a microdureza desta fase.

## 5.4 POROSIDADE

Do gráfico da figura 4.15, do diâmetro médio em função da concentração de chumbo, percebe-se que a amostra com concentração de chumbo  $x = 0,2$  possui o maior diâmetro médio ( em torno de  $0,7 \mu\text{m}$  ) e a amostra com concentração de chumbo  $x = 0,5$  possui o menor ( em torno de  $0,16 \mu\text{m}$  ), resultados que vêm de encontro com as observações das fotografias das figuras 4.8, 4.9 e 4.10. Destas, a amostra com concentração de chumbo  $x = 0,2$ , figura 4.8c, possui aproximadamente os menores cristais, enquanto da fotografia da figura 4.9c, para a amostra com concentração de chumbo  $x = 0,5$ , tem-se os maiores cristais. Também, devido ao fato da amostra com concentração

de chumbo  $x = 0,2$  possuir os menores cristais, os poros mais freqüentes serão menores, e a freqüência de volume de poros será grande, enquanto, devido ao fato da amostra com concentração de chumbo  $x = 0,5$ , possuir os maiores cristais, terá poros grandes e conseqüentemente uma freqüência de volume de poros menor. Estas observações concordam com os gráficos da figura 4.16. Destes, a amostra com concentração de chumbo  $x = 0,2$  possui um pico grande ( o maior em relação às demais amostras ) para poros pequenos e a amostra com concentração de chumbo  $x = 0,5$  possui o menor pico para poros pequenos e aproximadamente o menor também para poros grandes. Percebe-se também, das fotografias das figuras 4.8, 4.9 e 4.10, que com exceção da amostra com concentração de chumbo  $x = 0,3$  os poros são intergranulares. Com relação à amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ , não foi observado nada de especial referente ao diâmetro médio e a freqüência de volume de poros em relação às demais amostras.

Os valores do intervalo ( em  $\mu\text{m}$  ) em que se encontram 80 por cento dos poros podem ser observados na tabela 4.1. Destes resultados, pôde-se observar que a amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$  possui o menor intervalo ( de 0,19 a 0,79  $\mu\text{m}$  ), enquanto a amostra com concentração de chumbo  $x = 0,5$  tem o maior valor ( de 0,076 a 5,8  $\mu\text{m}$  ). Com relação à amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ , a princípio não haveria motivo para esta ter o menor intervalo em que 80 por cento dos poros se encontram, apesar deste resultado vir de encontro com os do gráfico da figura 4.1. Logo, isto leva a crer que a presença do chumbo, nesta proporção estequiométrica, alterou o processo de sinterização das amostras, fazendo com que nesta concentração houvesse um maior decréscimo no volume de cada poro, aumentando, portanto, também a adesão entre os grãos, conforme discutido na seção 2.1.1. Logo, estas observações sugerem que o volume total de poros nesta concentração deve ser menor do que nas outras amostras, mostrando, assim, uma compactação maior.

Sabe-se que a amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$  tem o menor intervalo em que 80 por cento dos poros se encontram, sugerindo a menor fração de volume de poros, podendo então perceber, através da fórmula 2.13 que relaciona dureza com porosidade, que a dureza da amostra tende a aumentar. Então, o maior valor obtido na dureza da amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ , em relação às demais amostras, pode em parte

ser atribuída a este fato.

Com estes resultados e os obtidos na seção anterior, pode-se concluir que a introdução do chumbo não só alterou a microdureza do material como também modificou o processo de sinterização, fazendo com que na concentração de chumbo  $x = 0,4$  houvesse um aumento da fase clara ( com propriedades supercondutoras ), uma diminuição da fase escura ( com propriedades isolantes ), bem como uma redução do volume de cada poro, havendo com esta um aumento da adesão entre os grãos. Com este aumento da adesão e a eliminação da fase com propriedades isolantes, espera-se uma diminuição da resistência intergranular, alterando, portanto, também o processo de supercondução.

## 5.5 ATAQUE QUÍMICO E CHOQUE TÉRMICO

O ataque químico realizado nas amostras, conforme fotografias da figura 4.17, permitiu observar que cada amostra reagiu diferentemente perante o ataque, ou seja, a presença do chumbo nesta base alterou também a reatividade química. Substituindo bismuto por chumbo, verificou-se que as películas ( produto desta reação ) diminuíam em tamanho com a substituição do mesmo, até que na amostra com concentração de chumbo  $x = 1,0$  não houvesse praticamente mais reação. Como o objetivo do presente estudo, em relação ao ataque químico, era o de revelar contornos de grãos, ele foi parcialmente atingido, já que revelou somente que as regiões com propriedades birrefringentes eram altamente solúveis em relação às demais. Sabe-se, também, que estas películas não demonstraram nenhum aspecto estrutural. Novos estudos deverão ser realizados para que se possa realmente compreender o que está acontecendo.

Com a realização do choque térmico, não foi possível observar, com a microscopia ótica, a presença de fraturas. Porém, acredita-se que tenha sido produzidas com este microfraturas, já que, conforme as fotografias das figuras 4.8, 4.9 e 4.10, os cristais são bastante pequenos ( menores que  $20 \mu\text{m}$  ).

## Capítulo 6

# CONCLUSÃO

Deste trabalho foram obtidas as seguintes conclusões :

### 1) COM RELAÇÃO ÀS FASES PRESENTES

A substituição do bismuto pelo chumbo na base Bi-Sr-Ca-Cu-O, de acordo com a fórmula estequiométrica  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , mostrou claramente, através de medidas de susceptibilidade, que existe um aumento da fase de alta- $T_c$ , e que esta atinge o seu máximo na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ . Também do gráfico da figura 4.1, foi possível perceber que a temperatura de exclusão de fluxo da fase de alta- $T_c$  depende da quantidade de chumbo introduzida e que esta apresenta o seu máximo também na concentração  $x = 0,4$ . Comparando estes resultados com os obtidos através da microscopia ótica, verificou-se que eles estão de acordo, já que foi observado que a introdução do chumbo nesta base aumenta a presença da região supercondutora ( clara ), bem como a diminuição da região com propriedades isolantes ( escura ). Também, com relação à microscopia eletrônica, não houve divergência já que as duas regiões, supercondutora e isolante, não foram diferenciadas por possuírem aproximadamente a mesma composição. Logo, o aumento do sinal magnético deve-se ao aumento desta região com propriedades supercondutoras e da diminuição da região com propriedades isolantes.

Como as medidas deste estudo de susceptibilidade foram realizadas até a temperatura de nitrogênio líquido, não é possível dizer se dentro da região supercondutora existe um aumento também da fase de alta- $T_c$  em relação à fase de baixa- $T_c$ , mas medidas de raio X [11], conforme discutido anteriormente, revelam que há um aumento da fase de alta- $T_c$  em relação à fase de baixa- $T_c$  com a introdução do chumbo, e que esta atinge o seu máximo na amostra com concentração  $x = 0,4$ . Logo, conclui-se que o aumento do sinal magnético deve-se a dois motivos: a) aumento de volume da região supercondutora e b) aumento da fase de alta- $T_c$  dentro da região supercondutora.

Com relação às fases menores, observa-se, através da microscopia ótica e eletrônica, regiões nas quais em média estão presentes o cobre, cálcio e o estrôncio, variando em concentração de amostra para amostra, mas sempre apresentando proporções ( em volume ) bastante pequenas, sendo, portanto, desprezíveis na análise da microdureza, que é o objetivo deste trabalho.

## 2) COM RELAÇÃO À MICRODUREZA VICKERS

Com relação à microdureza destas cerâmicas, verificou-se, neste trabalho, que a substituição do bismuto pelo chumbo alterou as propriedades mecânicas destas amostras, em particular a plasticidade, alteração esta observada com o uso de um microdurômetro Vickers. Através da medida da microdureza Vickers, observou-se que a princípio a substituição do bismuto pelo chumbo aumentou a ductilidade das amostras até a concentração de chumbo  $x = 0,2$ , quando, então, adicionando mais chumbo, a ductilidade diminuiu, atingindo o seu mínimo na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ , possuindo, portanto, a maior microdureza. Conclui-se que a diminuição da ductilidade, atingindo o mínimo nesta concentração, deve-se ao aumento da fase supercondutora, bem como da diminuição da fase com propriedades isolantes, já que conforme discutido antes, a fase com propriedades isolantes possui uma dureza menor. Também, com o aumento da fase supercondutora, há um aumento da fase de alta- $T_c$  ( 2223 ), atingindo o seu máximo na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ , conforme já estudado, está-se então medindo a microdureza da fase de alta- $T_c$ .

Com relação à porosidade, apesar da amostra com concentração de chumbo

$x = 0,4$  apresentar a menor faixa em que 80 % dos poros se encontram, indicando uma diminuição do volume total de poros, acredita-se que a influência desta sobre a medida da microdureza Vickers tenha sido desprezível, já que o diâmetro dos cristais, em média, foi sempre muito menor do que o diâmetro das identações.

Quanto à morfologia dos grãos, como todos os grãos apresentavam a mesma forma ( placas lamelares ), e a amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$  não possui o maior ( ou menor ) cristal, acredita-se que esta não tenha tido uma influência significativa na microdureza.

### 3) COM RELAÇÃO AO PROCESSO DE SUPERCONDUÇÃO

Conforme referência [13], gráfico da figura 1.3, medidas de resistividade, realizadas em cerâmicas supercondutoras com a mesma base e com a mesma estequiometria, mostraram que a temperatura em que a resistência vai a zero (  $T_c$  zero ) é máxima também na amostra com concentração de chumbo em torno de  $x = 0,4$ . Os resultados deste estudo sugerem que a diminuição da resistência pode ser devido ao fato de que nesta concentração houve uma redução do volume de cada poro ( conforme observado também das medidas da  $T_c$  na  $x = 0,4$  ), pois, a introdução de chumbo, nesta concentração , alterou completamente o processo de sinterização, além de eliminar a região escura com propriedades isolantes; pois, com a diminuição desta fase com propriedades isolantes e com a redução do volume de cada poro ( aumentando a compactação ) ter-se-á uma maior adesão entre os grãos, diminuindo, portanto, a resistência intergranular, fazendo com que novos caminhos para percolação surjam, melhorando dessa forma o processo de supercondução.

## Capítulo 7

# CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS DESTE TRABALHO

1) A introdução do chumbo na base Bi-Sr-Ca-Cu-O, de acordo com a fórmula estequiométrica  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , alterou a proporção das duas fases presentes, com propriedades isolantes e supercondutoras, mostrando que na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$  o volume da fase com propriedades supercondutoras atingiu o seu máximo, enquanto o da fase com propriedades isolantes, o mínimo.

2) Com o uso de um microdurômetro Vickers, foi possível observar que a introdução do chumbo nesta base modificou também a plasticidade deste material, revelando que a amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$  apresenta a maior microdureza em relação às demais amostras, ou seja, ela aceita menos deformação plástica.

3) A introdução do chumbo nesta base também alterou o processo de sinterização, pois, conforme resultados obtidos através da microscopia ótica e da porosimetria de mercúrio, observou-se que houve uma redução drástica do volume de cada poro, sugerindo uma redução da porosidade total na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ , em relação às demais. Ou seja, a

introdução do chumbo nesta concentração melhora o processo de sinterização.

4) O ataque químico realizado nestas amostras não produziu os resultados esperados, no entanto, a reatividade química destas diminuiu com a introdução do chumbo, mesmo o chumbo se encontrando em pequenas concentrações, não havendo praticamente reação na amostra com concentração de chumbo  $x = 1,0$ .

5) Também, conforme referência [13], a introdução do chumbo modificou a resistividade do material, a qual mostrou o seu mínimo na amostra com concentração de chumbo  $x = 0,4$ . Deste trabalho, foi possível observar que isto deve-se a dois fatores : a) à redução drástica do volume de cada poro, ou seja, as condições de sinterização nesta concentração foram melhores em relação às outras amostras, desta forma tem-se uma maior adesão entre os grãos e b) à redução da fase com propriedades isolantes, pois na concentração  $x = 0,4$ , o volume desta fase é mínima em relação às demais. Logo, com a redução desta fase, ter-se-à uma resistência intergranular menor.



## Capítulo 8

# SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1) Estudar as medidas referentes à parte resistiva obtidas com a ponte de Hatschorn;
- 2) Analisar os difratogramas de Raio X, com o objetivo de identificar através destes a presença da região supercondutora e isolante, bem como as suas variações;
- 3) Estudar por que a substituição do bismuto pelo chumbo diminui a reatividade química e qual a natureza das películas;
- 4) Investigar o motivo do aumento da microdureza Vickers com a carga aplicada;
- 5) Examinar o aumento do tamanho das regiões com propriedades birrefringentes devido ao choque térmico;
- 6) Estudar por que a amostra com concentração de chumbo  $x = 0,3$  tem poros intragranulares;
- 7) Identificar a razão da existência de duas famílias de poros, observadas

da figura 4.16, com diâmetros da ordem de  $0,5\ \mu\text{m}$  e  $12\ \mu\text{m}$ .

# Bibliografia

- [1] J. G. Bednorz e K. A. Muller, *Z. Phys. B* 64, 189 (1986)
- [2] S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa e S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, L1 (1987)
- [3] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. J. Meng, L. Gao, Z. J. Haang, Y. Q. Wuang e C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 58, 908 (1987)
- [4] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi e T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* 27, L209 (1988)
- [5] C. W. Chu, J. Bechtold, L. Gao, P. H. Hor, Z. J. Huang, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang e Y. Y. Xue, *Phys. Rev. Lett.* 60, 941 (1988)
- [6] R. M. Hazen, C. T. Prewitt, R. J. Angel, N. L. Ross, L. W. Finger, C. G. Hadidiacos, D. R. Veblen, P. J. Heaney, P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, Z. J. Huang, L. Gao, J. Bechtold e C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 60, 1174 (1988)
- [7] M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry e A. W. Sleight, *Science* 239, 1015 (1988)
- [8] S. A. Sunshine, T. Siegrist, L. F. Schneemeyer, D. W. Murphy, R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. Van Dover, R. M. Fleming, S. H. Glarum, S. Nakahara, R. Farrow, J. J. Krajewski, S. M. Zahurak, J. V. Waszczak, J. H. Marshall, P. Marsh, L. W. Rupp, Jr. e W. F. Peck, *Phys. Rev. B* 38, 893 (1988)

- [9] J. M. Tarascon, Y. LePage, L. H. Greene, B. G. Bagley, P. Barboux, D. M. Hwang, G. W. Hull, W. R. McKinnon e M. Giroud, *Physical Review B* 38, 2504 (1988)
- [10] J. Zhao, M. Wu, W. Abdul-Razzaq e M. S. Seehra. *Physica C* 165, 135 (1990)
- [11] M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomu e H. Mazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L1041 (1988)
- [12] B. W. Statt, Z. Wang, M. J. G. Lee, J. V. Yakhmi, P. C. De Camargo, J. F. Major e J. W. Rutter, *Physica C* 156, 251 (1988)
- [13] C. Jian, C. Zuyao, Q. Yitai, X. Jiansheng, H. Zhenghui, S. Shifang, F. Minhu e Z. Qirui, *Solid State Communications* 68, 327 (1988)
- [14] V. R. Dumke, *Private Communication*
- [15] M. Muralidhar, K. N. Reddy e V. H. Babu, *Physica Status Solidi* 126, July 16, (1991)
- [16] T. S. Orlova, *Fizika Tverdogo Tela* 32, October (1990)
- [17] K. N. Reddy e T. S. P. L. N. Prasad, *Physica Status Solidi* 123, February (1991)
- [18] Y. Yamada, e S. Murase, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L996 (1988)
- [19] M. Mizuno, H. Endo, J. Tsuchiya, N. Kijima, A. Sumiyama e Y. Oguri, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L1225 (1988)
- [20] E. Yanagisawa, D. R. Dietderich, H. Kumakura, K. Togano, H. Maeda e K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L1460 (1988)
- [21] A. Oota, Y. Sasaki e A. Kirihigashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L1445 (1988)
- [22] V. V. Beminski, *Fizika Tverdogo Tela* 31, June (1989)
- [23] H. K. Onnes, *Akad. van Wetenschappen (Amsterdam)* 14, 113, 818 (1911)
- [24] W. Meissner e R. Ochsenfeld, *Naturwiss* 21, 787 (1933)

- [25] V. S. Kirillov, *Sov J Superhard Mater* 5, 21 (1983)
- [26] E. O. Hall, *Nature* 173, 948 (1954)
- [27] R. Pampuch, *Ceramic Materials* (POLISH SCIENTIFIC PUBLISHERS, 1976), p. 189.
- [28] R. Panpuch, *Ceramic Materials* (POLISH SCIENTIFIC PUBLISHERS, 1976), p. 130.
- [29] E. Orowan, *Z. Krist.* A89, 327 (1934)
- [30] M. Polanyi, *Z. Physik* 7, 323 (1921)
- [31] A. A. Griffith. *Phil. Trans. Roy. Soc. (Londres)* A221, 163 (1920)
- [32] I. J. McCollm, *Ceramic Hardness* (New York, PLENUM PRESS, 1990), p. 20.
- [33] S. Lowell e J. E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity* (Chapman and Hall), Third Edition (1975)
- [34] S. M. Green, C. Jiang, Y. Mei, H. L. Luo e C. Politis, *Physical Review B* 38, 5016 (1988)
- [35] B. Gogia, S. C. Kashyap, D. K. Pandya e K. L. Chopra, *Solid State Communications* 73, 573 (1990)
- [36] A. Goyal, P. D. Funkenbusch, D. M. Kroeger e S. J. Burns *J. Appl. Phys.* 71 (5), 2363 (1992)
- [37] R. Retoux, C. Michel, M. Hervieu, N. Nguyen e B. Raveau, *Solid State Com.* 69, 599 (1989)